

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy

Nanotechnologie

**Povrchové reakce nanokompozitního materiálu PVDF/CuO-ZnO/
Vermikulit**

**Surface reactions of the PVDF/CuO-ZnO/vermiculite nanocomposite
material**

Jméno studenta: Bc. Martin Bílý

Jméno vedoucího diplomové práce: Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.

Datum odevzdání: 15. 5. 2019

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Univerzitní studijní programy
Centrum nanotechnologií

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Martin Bílý**

Studijní program: N3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie

Téma: Povrchové reakce nanokompozitního materiálu PVDF/CuO-ZnO/vermikulit
Surface reactions of the PVDF/CuO-ZnO/vermiculite nanocomposite material

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je sledování vnějšího prostředí na povrchové vlastnosti polyvinylidene fluoridového (PVDF) nanokompozitního materiálu s funkčními nanoplňivy na bázi oxid měďnatý-oxid zinečnatý/vermikulit.

Teoretická část práce bude řešena formou literární rešerše na téma tepelná degradace a UV-absorpční vlastnosti PVDF nanokompozitních materiálů a ZnO a CuO nanočástic.

V rámci experimentální části práce budou připraveny PVDF nanokompozitní materiály s funkčními nanoplňivy na bázi CuO-ZnO/vermikulit s využitím ultrazvukových technik. Připravené materiály budou charakterizovány pomocí OM, SEM, FTIR a DSC. Bude stanoven toxický účinek na modelové molekule kyseliny linolové a fotokatalytické chování nanokompozitních materiálů.

Seznam doporučené odborné literatury:

KOTAL, M., BHOWMICK, A.K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. Progress in Polymer Science 2015, Vol. 51, p. 127-187.

PAL, M.K., GAUTAM, J. Effects of inorganic nanofillers on the thermal degradation and UV-absorbance properties of polyvinyl acetate. Effects of inorganic nanofillers. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 2013, Vol. 111, p. 689-701.

CHANG, Y.N., ZHANG, M., XIA, L., ZHANG, J., XING, G. The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles. Materials 2012, Vol. 5, p. 2850-2871.


KARLSSON, H.L., GUSTAFSSON, J., CRONHOLM, P., MÖLLER, L. Size-dependent toxicity of metal oxide particles - A comparison between nano- and micrometer size. Toxicology Letters 2009, Vol. 188, p. 112-118.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Karla Čech Barabaszová, Ph.D.**

Datum zadání: 29.11.2018

Datum odevzdání: 15.05.2019



prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry



Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|--|
| 1. Titulní list | 6. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky |
| 2. Originál zadání DP | 7. Obsah DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Textová část DP |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Seznam použité literatury |
| 5. Prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP | 10. Přílohy |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP.

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP.

ad 5) V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.

ad 6) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 7) Obsah DP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 8) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 10).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 9) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.
- ad 10) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*


dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení DP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty navazujícího magisterského studijního programu Nanotechnologie Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2018/2019.

Ostrava 30. 11. 2018


Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium
VŠB-TU Ostrava

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě dne.....

podpis

Prohlášení o využití výsledků práce

Prohlašuji, že:

- jsem byl seznámen, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- беру на вѣдомі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB – TUO“ má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB – TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB – TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO v případě zájmy z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на вѣдомі, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne 15. 5. 2019

.....Martin Bílý.....

jméno a příjmení studenta

.....Nad Vodárnou 272, Klimkovice.....

adresa trvalého pobytu studenta

Poděkování

Touto cestou bych chtěl poděkovat Ing. Karle Čech Barabaszové, Ph.D. za rady a připomínky, které mi předala během psaní diplomové práce. Rovněž chci poděkovat Ing. Marianně Hundákové, Ph.D. za asistenci a konzultaci při vyhodnocení RTG difrakčních spekter a Mgr. Ing. Kamile Hrabovské, Ph.D. za ochotu konzultovat výsledky měření magnetických vlastností.

Především bych však chtěl poděkovat svým rodičům a snoubence Lucii za obrovskou podporu v průběhu celého studia, nejen při psaní diplomové práce.

Abstrakt

Diplomová práce se věnuje přípravě a charakterizaci polymerních nanokompozitních materiálů na bázi polyvinyliden fluorid (PVDF)/oxid měďnatý (CuO)/oxid zinečnatý (ZnO) a PVDF/CuO/ZnO/vermikulit. Nanokompozitní materiály/nanoplniva byly připraveny sonochemickou metodou. PVDF nanokompozitní filmy byly připraveny polymerací z roztoku. Nanokompozitní materiály byly charakterizovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), RTG difrakce, RTG fluorescenční spektroskopie (XRFS), UV-VIS spektroskopie, termogravimetrické analýzy (TGA), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a FTIR infračervené spektroskopie. Zároveň byl stanoven toxický účinek všech vzorků na modelové molekule kyseliny linolové. Měření fotokatalytické aktivity je nahrazeno měřením úhlu smáčivosti a vibrační vzorkovou magnetometrií (VSM). Všechny PVDF nanokompozitní filmy vykazují antibakteriální účinek vůči *S. aureus* a *E. coli*.

Klíčová slova

Nanokompozitní materiály, vermikulit, oxid měďnatý, oxid zinečnatý, polyvinylidenfluorid.

Abstract

Diploma thesis concentrates on preparation and characterization of polymer nanocomposite materials based on polyvinylidene fluoride (PVDF)/copper oxide (CuO)/zinc oxide (ZnO) and PVDF/CuO/ZnO/vermiculite. Nanocomposite materials/nanofillers have been prepared by sonochemistry and suspension polymerization has been used for PVDF nanocomposite films synthesis. Nanocomposite materials have been assessed by scanning electron microscopy (SEM), X-Ray diffraction, X-Ray fluorescence spectroscopy (XRFS), UV-VIS spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The toxicity of all samples against linoleic acid is also assessed. Photocatalytic activity measurements are substituted by wettability measurements and vibration sample magnetometry (VSM). Each PVDF nanocomposite film exhibits antibacterial behaviour against *S. aureus* and *E. coli*.

Keywords

Nanocomposite materials, vermiculite, copper oxide, zinc oxide, polyvinylidene fluoride.

Obsah

Úvod	1
1 Teoretická část	3
1.1 Polyvinylidenfluorid a jeho vlastnosti.....	3
1.1.1 Průmyslové využití PVDF	6
1.1.2 Povrchové vlastnosti PVDF	8
1.2 PVDF nanokompozitní materiály	10
1.2.1 Nanokompozitní materiály PVDF/jíl.....	11
1.2.2 Nanokompozitní materiály PVDF/ZnO	14
1.2.3 Nanokompozitní materiály PVDF/CuO.....	19
1.2.4 Nanokompozitní materiály PVDF/ZnO/CuO	23
2 Experimentální část.....	25
2.1 Příprava experimentálních vzorků	25
2.2 Charakterizace práškových vzorků/nanoplňiv	26
2.2.1 RTG fluorescenční spektroskopie nanoplňiv	26
2.2.2 RTG difrakční analýza nanoplňiv	27
2.2.3 Distribuce velikosti částic, měrný povrch a zeta potenciál nanoplňiv.....	31
2.2.4 Charakterizace morfologie nanoplňiv pomocí SEM	33
2.2.5 UV-VIS absorpční spektra	34
2.2.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	36
2.2.7 Vibrační vzorková magnetometrie.....	38
2.2.8 Testy lipotoxicity nanoplňiv	43
2.3 Charakterizace PVDF nanokompozitních filmů	44
2.3.1 RTG difrakční analýza PVDF nanokompozitních filmů	44
2.3.2 Charakterizace PVDF nanokompozitů pomocí SEM	48
2.3.3 Měření tloušťky PVDF nanokompozitních filmů.....	49
2.3.4 Měření úhlu smáčivosti PVDF nanokompozitních filmů	50
2.3.5 UV-VIS absorpční spektra PVDF nanokompozitních filmů.	53
2.3.6 Infračervená spektroskopie Fourierovou transformací	54
2.3.7 Vibrační vzorková magnetometrie PVDF nanokompozitů	57
2.3.8 Testy lipotoxicity PVDF nanokompozitů	59
2.3.9 Diferenciální skenovací kalorimetrie.....	59
2.3.10 Termogravimetrická analýza PVDF nanokompozitů	63
2.3.11 Antibakteriální testy PVDF nanokompozitů.....	64
3 Závěr	67
Literatura	69

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

PVDF	polyvinylidenfluorid
UV	ultrafialové záření
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
RTG	rentgenové záření
XRFS	rentgenová fluorescenční spektroskopie
PSD	distribuce velikosti částic
UV-VIS	ultrafialové-viditelné spektrum záření
TGA	termogravimetrická analýza
DSC	distribuce velikosti částic
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
VSM	vibrační vzorková magnetometrie
VDF	vinylidenfluorid
m_f	teplota odolnosti PVDF
PDMS	polydimethyl siloxan
PVA	polyvinylalkohol
PEG	polyethylen glykol
PAN	polyanhydrid
PTFE	polytetrafluoroethylen
hm%	hmotnostní procento
HFP	hexafluoropropylen
TFE	tetrafluoroethylen
CNTs	uhlíkaté nanotrubičky

BNT	bentonit
CLS	cloisit
MMT	montmorillonit
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
<i>S. aureus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
M _S	saturační magnetizace
M _R	remanentní magnetizace
H _C	koercivita
χ _m	magnetická susceptibilita
ROS	volné kyslíkové radikály
O ²⁻	superoxid radikál
CuO/2%-ZnO	nanokompozit CuO/ZnO se vstupním poměrem prekurzorů 1:1
CuO/1%-ZnO	nanokompozit CuO/ZnO se vstupním poměrem prekurzorů 2:1
CuO/30%-ZnO	nanokompozit CuO/ZnO se vstupním poměrem prekurzorů 1:2
CuO/3%-ZnO/V	nanokompozit CuO/ZnO/V se vstupním poměrem prekurzorů mědi a zinku 1:1
CuO/2%-ZnO/V	nanokompozit CuO/ZnO/V se vstupním poměrem prekurzorů mědi a zinku 2:1
CuO/4%-ZnO/V	nanokompozit CuO/ZnO/V se vstupním poměrem prekurzorů mědi a zinku 1:2
PVDF/CuO/2%-ZnO	nanokompozit PVDF/CuO/ZnO se vstupním poměrem prekurzorů mědi a zinku 1:1
PVDF/CuO/1%-ZnO	nanokompozit PVDF/CuO/ZnO se vstupním poměrem prekurzorů mědi a zinku 2:1

PVDF/CuO/30%-ZnO	nanokompozit PVDF/CuO/ZnO se vstupním poměrem prekurzorů mědi a zinku 1:2
PVDF/CuO/3%-ZnO/V	nanokompozit PVDF/CuO/ZnO/V se vstupním poměrem prekurzorů mědi a zinku 1:1
PVDF/CuO/2%-ZnO/V	nanokompozit PVDF/CuO/ZnO/V se vstupním poměrem prekurzorů mědi a zinku 2:1
PVDF/CuO/4%-ZnO/V	nanokompozit PVDF/CuO/ZnO/V se vstupním poměrem prekurzorů mědi a zinku 1:2
L_c	velikost krystalitů
K_t	tvarová konstanta
λ	vlnová délka
β	pološířka píků na difrakčním záznamu
θ	úhel dopadu RTG paprsků
d_{34}	průměrná hodnota velikosti částic
d_{50}	střední hodnota velikosti částic (medián)
σ	povrchové napětí
\vec{B}	magnetická indukce materiálu
\vec{H}	intenzita vnějšího magnetického pole
\vec{M}	magnetizace materiálu
N	negativní kontrola
P	pozitivní kontrola

Úvod

Polymerní nanokompozitní materiály patří v dnešní době stále k velice preferovaným materiálům, které umožňují díky kombinaci různých typů fází připravit nové materiály se specifickými vlastnostmi. Dochází tak k rozšiřování jejich aplikačních možností např. v oblastech tepelné stability, vodivosti, membránové odolnosti aj. [1, 2].

V poslední době je kladen důraz na biodegradabilitu připravených nanokompozitů. Často se využívají biodegradabilní polymery či aminokyseliny, které přispívají k rozložitelnosti nanokompozitů. Důležitým parametrem však i nadále zůstává tepelná stabilita. Za tímto účelem se do nanokompozitů přidávají látky, které zvyšují odolnost proti hoření. Mezi takové látky patří např. halogeny nebo tetrabromobisfenol A a jeho deriváty. Dodáním anorganických nanočástic může také dojít ke zlepšení tepelné stability a mimo to i povrchových vlastností. Například oxid měďnatý bývá v této oblasti hojně využíván pro nízké pořizovací náklady či kompatibilitu s životním prostředím. CuO nanočástice v polymerní matrici zvyšují tepelnou vodivost a tepelnou stabilitu nanokompozitů [1].

Jednou z nevýhod je však tendence nanočástic tvořit aglomeráty, čímž je jejich aplikační spektrum omezeno. Pro překonání tohoto omezení se využívají různé modifikace. Jednou z nich je možnost navázání vazebného činidla (angl. *coupling agent*) na nanočástice, čímž se zvýší jejich disperzní kapacita. Přítomnost funkčních skupin na povrchu nanočástic způsobuje fyzikální a chemické interakce mezi matricí a plnivem [1].

Současná doba se vyznačuje spoustou problémů s řešením skladování energie. Pro tyto účely se využívá rozličných polymerních materiálů, mezi něž patří i polyvinylidenfluorid (PVDF). Tento termoplast je díky svým piezoelektrickým vlastnostem vhodným kandidátem pro budoucí ukládání energie.

Oxid zinečnatý (ZnO) patří spolu s oxidem titaničitým mezi nejčastěji využívané nanočástice, zejména díky relativně širokému zakázanému pásu. Jeho aplikační spektra zahrnují především využití v oblasti medicíny (v návaznosti na jejich antibakteriální účinky), ale také nanoelektroniky a nanooptiky. Do této skupiny patří i nanočástice oxidu měďnatého (CuO), které jsou typické svou černou barvou a toxickými účinky, jež jsou závislé na morfologii a velikosti částic. Rovněž CuO vykazuje antibakteriální chování. Spojením nanočástic CuO a ZnO je možné připravit nanokompozit, u něhož by došlo k optimalizaci

antibakteriálního chování a zároveň potlačení toxicity CuO. Příprava těchto nanokompozitů je důležitá i z hlediska přizpůsobení bakteriálních kmenů na jiné antibakteriální látky.

Interkalací těchto nanočástic do vermikulitové matrice by bylo možné dosáhnout dalšího navýšení antibakteriálního potenciálu. Nejvýraznějším benefitem by však bylo předejití samovolnému uvolňování nanočástic do okolního prostředí a zajištění teplotní stability. Předpokládá se, že zamíchání těchto nanočástic a nanokompozitních materiálů do polymerní matrice by nemělo mít negativní vliv na jejich vlastnosti, ale naopak by mělo dojít k prodloužení jejich funkčnosti.

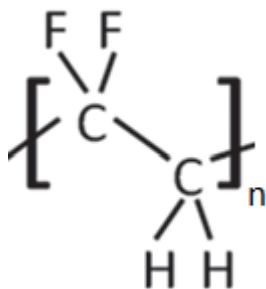
Diplomová práce plynule navazuje na poznatky získané z bakalářské práce vedené pod názvem „Vliv velikosti plniva na přípravu PVAc nanokompozitního materiálu“ (Bílý M. Vliv velikosti plniva na přípravu PVAc nanokompozitního materiálu. Ostrava. Bakalářská práce, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. 2017, 49 s.).

Cílem diplomové práce je sledování vlivu vnějšího prostředí na povrchové vlastnosti polyvinylidenfluoridového (PVDF) nanokompozitního materiálu s funkčními nanoplnivy na bázi oxid měďnatý-oxid zinečnatý/vermikulit.

1 Teoretická část

1.1 Polyvinylidenfluorid a jeho vlastnosti

Polyvinylidenfluorid (PVDF) je termoplastický polymerní materiál, což znamená, že při zahřívání měkne a je dobře tvarovatelný. Jedná se o semikrystalickou látku vyskytující se ve 4 fázích – α , β , γ a δ , přičemž α a β jsou nejrozšířenější formy. PVDF je mechanicky odolný proti abrazi a creepu pod dlouhodobým působením napětí. PVDF je tepelně stabilní a je odolný vůči energetickému záření UV a vyššího spektra. Mimo to má také dobrou odolnost proti velkému množství rozpouštědel jako např. aceton, kyselina octová, formaldehyd či kyselina ftalová. Tento polymer není hygroskopický, absorbuje méně než 0,05 % vody při pokojové teplotě [3, 4].



Obr. 1: Strukturní jednotka PVDF [5].

Vlastnosti PVDF polymerů závisí na chemickém složení, molekulární hmotnosti a molekulární struktuře (Obr. 1). Tyto parametry jsou určeny průběhem polymerace a také termální a mechanickou historií materiálu. PVDF může mít několik konformací, u kterých se mění jejich hustota v rozmezí od $1,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ do $1,78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [3].

Existuje několik technik přípravy vinylidenfluoridových (VDF) polymerů. Historicky první byla vodní polymerace provedená v roce 1948. PVDF byl tehdy připraven za přítomnosti peroxidového iniciátoru při teplotách $50 - 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 30 MPa. V následujících odstavcích je pozornost soustředěna především na polymeraci emulzní, suspenzní a z roztoku [3].

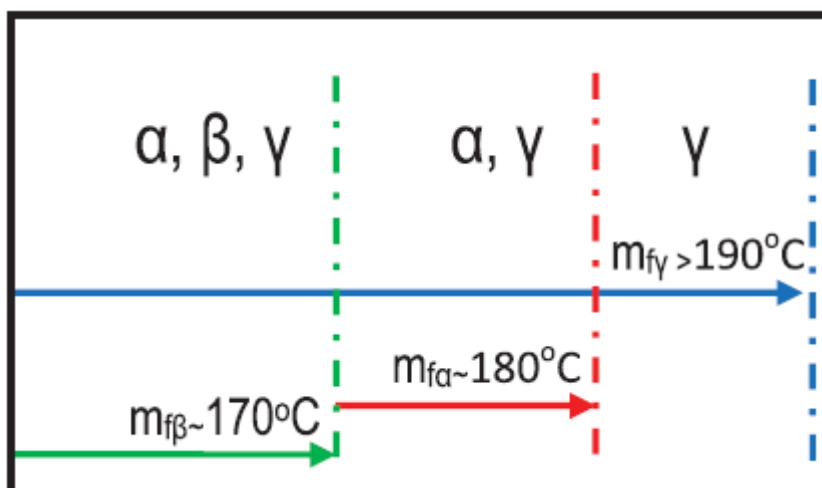
Metoda emulzní polymerace je závislá na přítomnosti surfaktantů, které zabraňují radikálovým promývacím reakcím zastavujícím polymeraci. Řetězové přenašeče regulují molekulární hmotnost a pufrы regulují pH reakčního roztoku. Touto technikou připravený PVDF mívá kulovitou formu s průměrem přibližně $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ [3].

Cílem suspenzní polymerace je zamezit tvorbě polymeru na stěnách reaktoru. Do roztoku se přidává rozpustný polymer (např. polyvinylalkohol), aby se snížila míra koagulace částic během reakce. Jako iniciátory slouží organické peroxidy. Produktem je nezřetelná forma suspendovaných částic o průměru 30-100 μm . Existuje možnost znovu dosáhnout PVDF prášku, kterého je dosaženo filtrováním částic z vody, popř. sušením [3].

Polymerizace z roztoku probíhá v nasycených fluoridových rozpouštědlech. Tato rozpouštědla rozpouští fluoroalkeny jako vinylidenfluorid a organické peroxidové katalyty. Polymerizace se proto odehrává v homogenním prostředí a výsledný polyvinylidenfluorid je pak nerozpustný a tudíž jednoduše separovatelný. Reakce může být iniciována mj. zářením, což je vhodné zejména z hlediska minimalizace kontaminace [3].

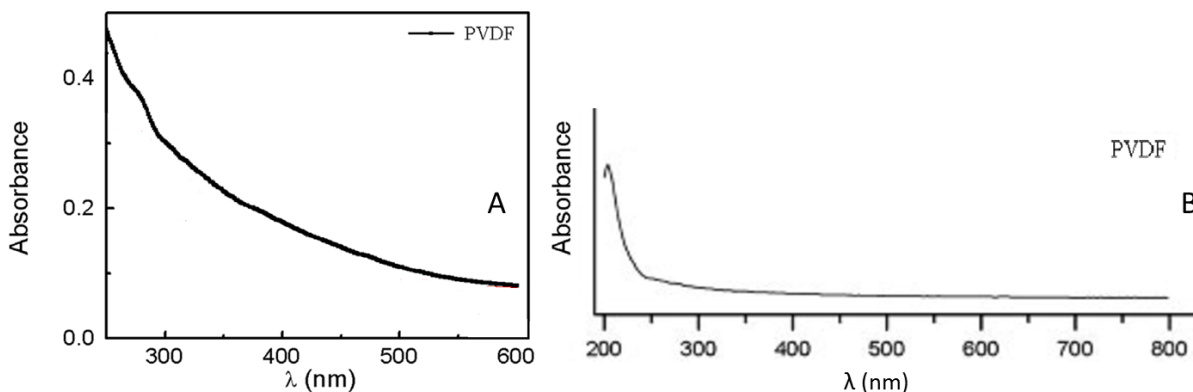
Tepelné vlastnosti PVDF jsou již dlouhou dobu pečlivě sledovány za účelem jejich využití v průmyslu. PVDF byl charakterizován v teplotním rozmezí 100 – 300 K a bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou v tomto rozptylu jeho teplotní vodivost klesá [6].

Studie [7] se zabývá teplotní stabilitou 3 forem PVDF – α , β a γ . Ta byla určena pomocí absorpčních píků z FTIR spektroskopie. Celkově byly připraveny PVDF filmy s odlišným fázovým složením – $\alpha + \beta + \gamma$, $\beta + \gamma$, α a γ . Ze spekter bylo vyhodnoceno, že jako nejstabilnější forma PVDF se chová γ fáze, která odolává teplotám až do 190 $^{\circ}\text{C}$, β -fáze je méně stabilní než α -fáze, která vydrží teploty do 180 $^{\circ}\text{C}$, kdežto β -fáze pouze do 170 $^{\circ}\text{C}$ (Obr. 2) [7].



Obr. 2: Znázornění teplotní odolnosti jednotlivých fází PVDF [7].

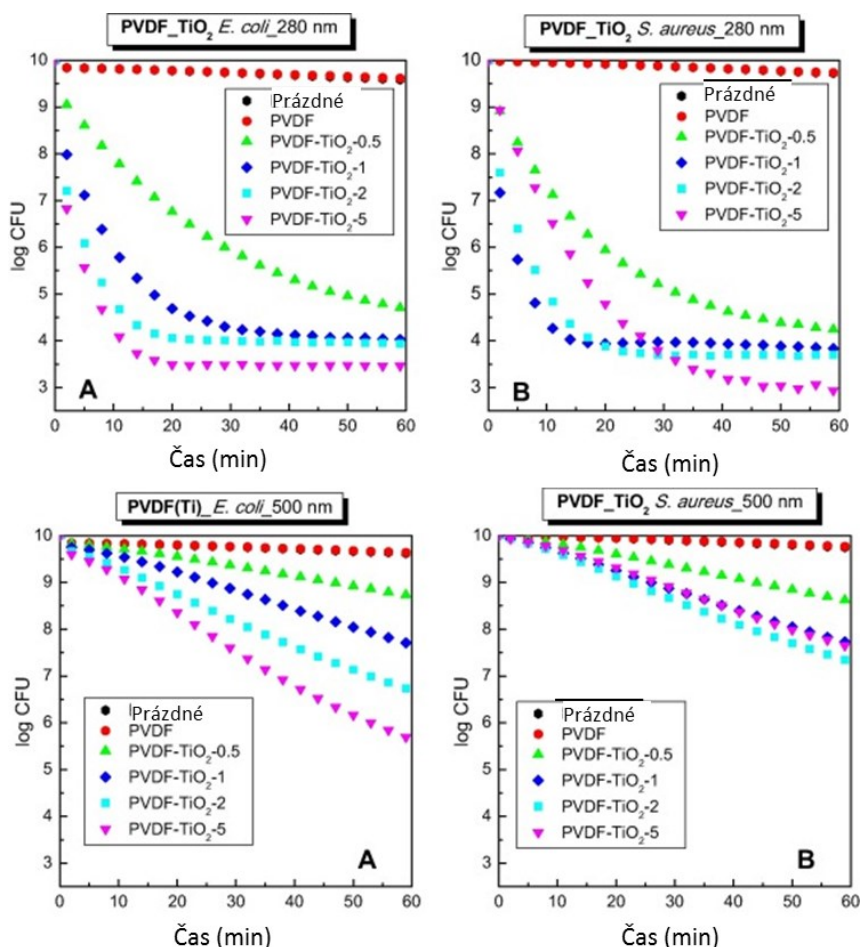
Z hlediska UV absorpčních schopností je nutné vzít v potaz, že PVDF v čisté formě je průsvitný polymer. Na Obr. 3 je vidět absorpční spektrum čistého PVDF. V oblasti viditelného spektra PVDF prakticky neabsorbuje, zatímco v UV oblasti absorbance roste a pík se nachází na hodnotě 277 nm. Zároveň byla stanovena přibližná šířka zakázaného pásu – 2 eV [8].



Obr. 3: UV-VIS absorpční spektrum PVDF v rozsahu do 600 nm (A) a 800 nm (B) [8, 9].

Na Obr. 3 je rovněž možno vidět UV/VIS absorpční spektrum čistého PVDF. Obě spektra se liší absorpčním píkem, což je do jisté míry dáno i odlišným původem PVDF. Spektrum 3A popisuje PVDF připravený rozpuštěním PVDF v N-N dimethylformamidu, zatímco v případě 3B se jedná o PVDF rozpuštěný v tetrahydrofuranu [9].

Z hlediska antibakteriální aktivity je PVDF neaktivní. Bylo provedeno několik studií, které testovaly jeho aktivitu proti různým bakteriálním kmenům (*E. coli* a *S. aureus*). Čistý PVDF nevykazoval známky antibakteriálního chování v porovnání s PVDF dopovaným antibakteriálními látkami (TiO_2 , popř. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$) (Obr. 4). Antibakteriální aktivita byla testována při ozáření 280 nm, resp. 500 nm [10, 11].



Obr. 4: Srovnání antibakteriální aktivity čistých PVDF filmů s nanokompozitními materiály při osvětlení 250 a 500 nm [10].

1.1.1 Průmyslové využití PVDF

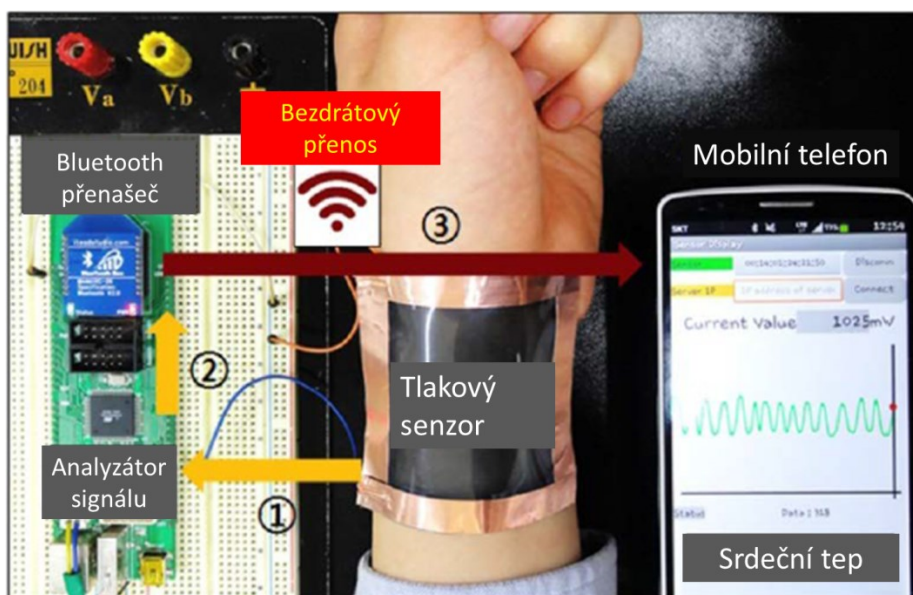
Produkty z PVDF se často vyskytují na trhu polovodičů o vysoké čistotě, v oblasti papírnictví, zpracování jaderného odpadu, nakládání s odpadními vodami a práci s chemikáliemi obecně. PVDF se dá rovněž využít ve farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Polyvinylidenfluorid může být zapracován do rozličného množství produktů: potrubí, kabelová izolace, tenké vrstvy, nádrže, membrány, práškové potahy či pěny [3].

PVDF tenké vrstvy se vyskytují v aplikacích vyžadujících dlouhodobou ochranu. Vrstvy jsou připraveny technikou mono- nebo multivrstvy s tloušťkou v rozmezí 10 – 175 μm . PVDF filmy mohou být laminovány na termoplastické, termosetní nebo kovově potažené podpory [3].

PVDF homopolymery a kopolymery se běžně používají v bateriích jako pojiva pro katody a anody v Li-ion bateriích a také jako separátory v Li-ion polymerních bateriích. Tento polymer se také uplatňuje ve vysokoteplotních aplikacích a díky své chemické odolnosti dobře odolává ozonu a chlorinu [3].

V záležitosti čištění odpadních vod bylo navrženo množství technik využívajících polyvinylidenfluorid, např. mikrofiltrace, ultrafiltrace, membránový bioreaktor aj. Mikrofiltrační membrány většinou separují částice o velikosti $0,1 - 1 \mu\text{m}$ a slouží k oddělení např. bakterií, zatímco ultrafiltrační membrány pracují v rozmezí $0,01 - 0,1 \mu\text{m}$ a odstraňují kovové hydroxidy, proteiny, či viry [12].

Polyvinylidenfluorid nalézá uplatnění i v oblasti obnovy biopaliv skrze pervaporaci (separační proces sloužící pro oddělení kapalných směsí přes polymerní membránu). Současná rostoucí energetická krize vede k úsilí nahrazovat fosilní paliva obnovitelnými zdroji. Biopaliva, mezi která patří např. bioethanol, představují jednu z nejslibnějších variant obnovitelných zdrojů. V této oblasti je velmi důležitou reakcí separace ethanolu z fermentační směsi. Pro tento účel se dlouho dobu využívaly membrány z polydimethylsiloxanu (PDMS), nicméně v posledních letech se čím dále více uplatňuje PVDF [12].



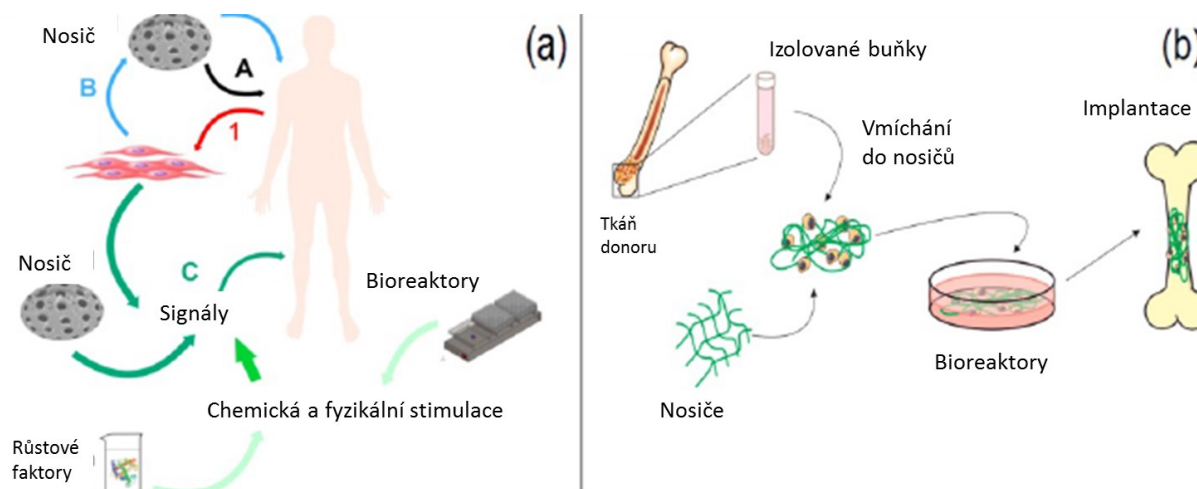
Obr. 5: Mikrosenzor zaznamenávající srdeční funkci [13].

Senzory a akční členy (angl. *actuators*) mohou také využívat vlastnosti PVDF. Akční členy založené na PVDF se vyskytují v měření akustiky, robotice, umělé svaloviny aj. PVDF

mikrosenzor je schopen monitorovat sílu vazeb mezi vlákny až do velikosti 10 mN. Na Obr. 5 je znázorněn mikrosenzor na bázi PVDF/ZnO pro sledování srdečního tepu. Při přípravě těchto mikrosenzorů musí být zváženo několik parametrů – materiály elektrod a parametry elektrosvlákňování. Mimo to je třeba vzít v potaz, že přítomností nanoplňiv je možné dosáhnout zvýšeného podílu β -fáze v PVDF a tudíž zvýšené piezoelektrické odezvy [13].

PVDF má velký potenciál v oblasti skladování energie. Vzhledem ke svým piezoelektrickým (mechanickým namáháním dochází k přeměně na elektrickou energii) a pyroelektrickým (přeměna tepelných toků na elektrickou energii) vlastnostem se v poslední době připravuje mnoho filmů založených právě na tomto polymeru [13].

Přítomnost piezoelektrických vlastností lidských tkání vedla k využití polyvinyliden fluoridu (PVDF) i tímto směrem. Piezoelektrina se vyskytuje např. v kostech či vazech, atd. PVDF by tedy mohlo být využito při regeneraci těchto tkání (viz Obr. 6). K regeneraci nervů může sloužit PVDF s aminokyselinou L-lysinem ukotveným na povrchu [13].



Obr. 6: Mechanismus tkáňové regenerace [13].

1.1.2 Povrchové vlastnosti PVDF

Jedním z negativ PVDF je jeho snadné znečištění – vzhledem k hydrofóbnosti může polyvinyliden fluorid reagovat např. s proteiny, které se usazují na povrchu a ucpávají tak jeho póry. Hydrofilní modifikací je možné tomuto jevu předcházet [12].

Jednou cestou dosažení **hydrofilní modifikace** je zlepšení procesu přípravy PVDF materiálu jiným polymerním materiálem nebo anorganickými nanočásticemi. V případě

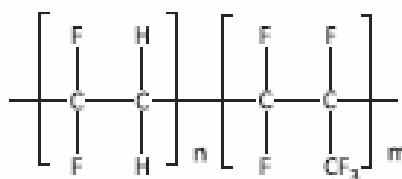
použití polymerního materiálu dochází k rozpuštění hydrofilních polymerů v PVDF matici. Mezi tyto polymery patří polyvinylalkohol (PVA), deriváty polyethylen glykolu (PEG), nebo polyanhydrid (PAN) – ve vodě nerozpustné makromolekuly. Nevýhodou této techniky je slabá kompatibilita hydrofilních polymerů s hydrofobní maticí PVDF. Kupříkladu PVDF/PVA směsi byly nekompatibilní na základě vyhodnocení mechanické analýzy. Během fázové separace dochází ke tvorbě mikromezery na rozhraní. Ve výsledku to znamená, že mechanické vlastnosti PVDF/PVA membrán byly velmi slabé, byť došlo ke zvýšení hydrofilicity, a tyto membrány jsou tudíž nepoužitelné pro skutečné aplikace. Řešením by mohly být amfifilní polymery. Vhodná aditiva obsahují jak hydrofilní, tak hydrofobní skupiny nerozpustné ve vodě a mohou se vázat na hydrofobní membránové polymery [12].

Při modifikaci anorganickými nanočásticemi dochází ke zlepšení separačních, fyzikálně-chemických a protihnílných (angl. *antifouling*) vlastností. V současné době již byly úspěšně popsány případy implementace nanočástic TiO_2 , SiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , ZnO či uhlíkatých nanotrubiček. Existují dva mechanismy přidání nanočástic do PVDF membrán: smíchání v koagulační lázni nebo v polymerním roztoku. Koagulační metoda se využívá např. pro přípravu PVDF/ TiO_2 nebo PVDF/ Al_2O_3 membrán a částice zde mohou být zamíchány jak dovnitř polymerní membrány, tak na povrch PVDF. Efektivita této techniky je závislá na změně volné energie interakcí částice-membrána. Používanější metodou inkorporace nanočástic je však jejich zamíchání v polymerním roztoku. Zde se opět využívají částice TiO_2 , Al_2O_3 či SiO_2 . Jednou z nevýhod je aglomerace nanočástic, která způsobuje nestabilitu roztoku a nejednotnou distribuci částic v objemu polymeru. To vede ke změnám v topografii, mikrostruktuře a účinnosti PVDF materiálů ve většině aplikací. V současné době je aglomeraci zabráněno pomocí důsledného promíchání nebo sonikace. Mimo to může být provedena povrchová modifikace, in situ tvorba nanočástic skrze sol-gel metodu, nebo tvorba „mostu“ ke zlepšení interakce mezi nanočásticemi přidáním třetí složky [12].

Výrazným problémem PVDF filmů je jejich **smáčivost**, která je nevýhodná z hlediska přenosu hmoty (angl. *mass transfer*). Cílem je proto takové ošetření PVDF, aby došlo k minimalizaci smáčivosti. Stejně jako v případě hydrofilní modifikace i zde existuje několik možností modifikace. Jednou z nich je například možnost implementace perfluorinovaných polymerů, které mohou být přidány dvěma způsoby – zde patří smíchání ve směsi, kdy se tvoří mimo jiné membrány složené z polyvinylidenfluoridu a polytetrafluoroethylenu. Implementací (PTFE) lze dosáhnout zvýšené hydrofobicity a smáčivého úhlu 103° , přičemž množství PTFE dosahovalo až 50 hm%. Odlišným množstvím PTFE lze dosáhnout

smáčivého úhlu až $114,5^\circ$. Takto upravené PVDF materiály přispívají k dlouhodobé stabilitě, např. v testech membránové destilace [12].

Další technikou modifikace je použití kopolymeru, který by měl být hydrofobnější než PVDF (příkladem je hexafluoropropylen (HFP) nebo tetrafluoroethylen (TFE)). PVDF-HFP kopolymer přitahuje výraznou pozornost, jelikož HFP skupiny ve struktuře (Obr. 7) zvyšují obsah fluoridů a tedy i hydrofobicitu. Smáčivý úhel těchto kopolymerů je přibližně 125° [12].



Obr. 7: Chemická struktura kopolymeru PVDF-HFP [12].

1.2 PVDF nanokompozitní materiály

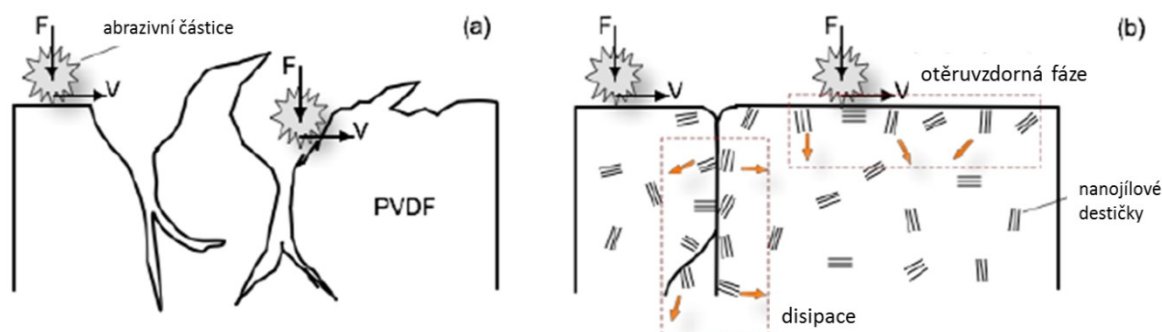
Polyvinyliden fluorid hraje roli v mnoha průmyslových odvětvích – dřevozpracující průmysl, zpracování jaderného odpadu, chemické procesy, aj. Vzhledem ke své odolnosti vůči korozivním chemikáliím (kyselinám, zásadám, oxidantům, halogenům) je vhodný pro membránové materiály, kde se hojně používá v čištění vod, popř. jiných aplikacích [14].

PVDF nanokompozity jsou nejčastěji modifikovány 3 druhy nanoplňiv – anorganickými nanočásticemi, uhlíkatými nanotrubičkami a nanojíly [14].

Implementací anorganických nanoplňiv (ZnO , SiO_2 , TiO_2) lze dosáhnout zpevnění polymerního materiálu. Dopováním PVDF materiálu oxidem zinečnatým lze dosáhnout až dvojnásobného zlepšení odolnosti proti napětí oproti čistému PVDF (podíl ZnO v kompozitu by se měl pohybovat okolo 20 – 23 hm%). Stejně tak vzrostla i hodnota délkového prodloužení při přetržení (angl. *elongation at break*). Stejně tak při dopování anorganickými nanoplňivy dochází ke zvýšení vodního toku, což je dáno zvýšenou hydrofilicitou, velikostí pórů a porozitou. Hydrofilní vlastnosti nedopovaného PVDF jsou dány především jeho polaritou a krystalinitou. Zároveň by se touto cestou dalo dosáhnout zvýšení odolnosti proti hnilobě (angl. *fouling*). Při dopování částicemi ZnO dochází ke snížení přilnavosti vůči znečišťujícím molekulám a tedy zvýšení odolnosti [14].

Další možností modifikace PVDF je implementace uhlíkatých nanotrubiček (CNTs), jako jedné z alotropních forem uhlíku. Nanokompozitní materiály PVDF/CNTs vykazují vyšší odolnost proti napětí a Youngův modul. CNTs rovněž mohou ovlivnit majoritní krystalické složky PVDF. Použitím ethanolu a CNTs došlo ke zvýšení krystalizace β -fáze, zatímco bez CNTs dochází převážně ke vzniku α -fáze [14].

Komerčně dostupná nanoplňiva ve formě jílových minerálů představují poslední možnost modifikace PVDF. Nanojíly zde plní roli výztuže a také se podílí na změně PVDF krystalické fáze. Touto modifikací lze dosáhnout nejen zvýšené pevnosti, ale také ořezuvzdornosti (Obr. 8) [14].



Obr. 8: Mechanismus ořezuvzdornosti pro a) čistý PVDF a b) jílové modifikovaný PVDF [14].

Jílovými modifikacemi lze rovněž ovlivnit protihnilobné vlastnosti PVDF. Doposud byl zdokumentován vliv převážně na plochých membránách a jednotlivých vláknech. Příprava membrán je jednodušší, na druhou stranu testování protihnilobných vlastností na vláknech by vedlo k výsledkům lépe využitelným pro čištění vod. Nevýhodou je zhoršení propustnosti, které nastává díky tepelné vodivosti a kroutivosti. Zároveň nanojíly dosahují zpravidla větších rozměrů než nanočástice, které zvyšují propustnost, proto může docházet k překrývání pórů [14].

1.2.1 Nanokompozitní materiály PVDF/jíl

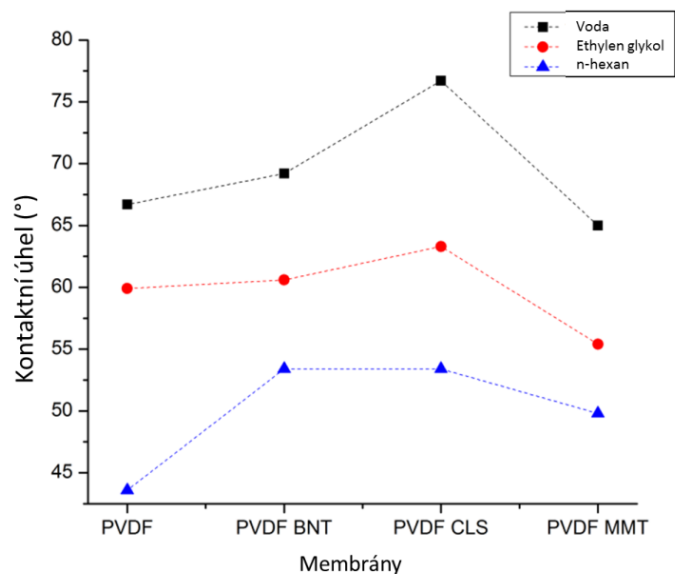
Polymerní nanokompozitní materiály se už dlouhou dobu vyskytují v rozličných průmyslových aplikacích. Jejich hlavní benefit spočívá v možnosti jejich modifikace různými nanoplňivy, která jsou alespoň v jednom rozměru nanometrická. Pro výrazné zlepšení požadovaných vlastností obvykle stačí minimální přídavek plniva, které ovlivní vlastnosti

celého kompozitu. Mimo běžných aditiv (uhlíkaté nanotrubičky, grafen, nanocelulóza) se pozornost obrací také na jílové materiály, jež jsou charakteristické svou vrstevnatou strukturou a obsahem kovových oxidů, popř. organických látek. Jednou z překážek by zde mohlo být nehomogenní rozptýlení jílu v polymerní matrici, tomuto problému se však dá předejít vhodnou modifikací jílové struktury [15].

Kombinací vlastností PVDF a jílových minerálů může docházet ke tvorbě materiálů s unikátními vlastnostmi. Byla představena metoda kombinace PVDF s organojílem Cloisite, což vedlo (při množství 1,5 – 7 hm%) k nárůstu teploty krystalizace a tání. Stejně tak rostly i Youngův modul a tvrdost. Zároveň však bylo zjištěno, že při přidání příliš velkého množství a poklesu teploty došlo ke snížení tvrdosti [4].

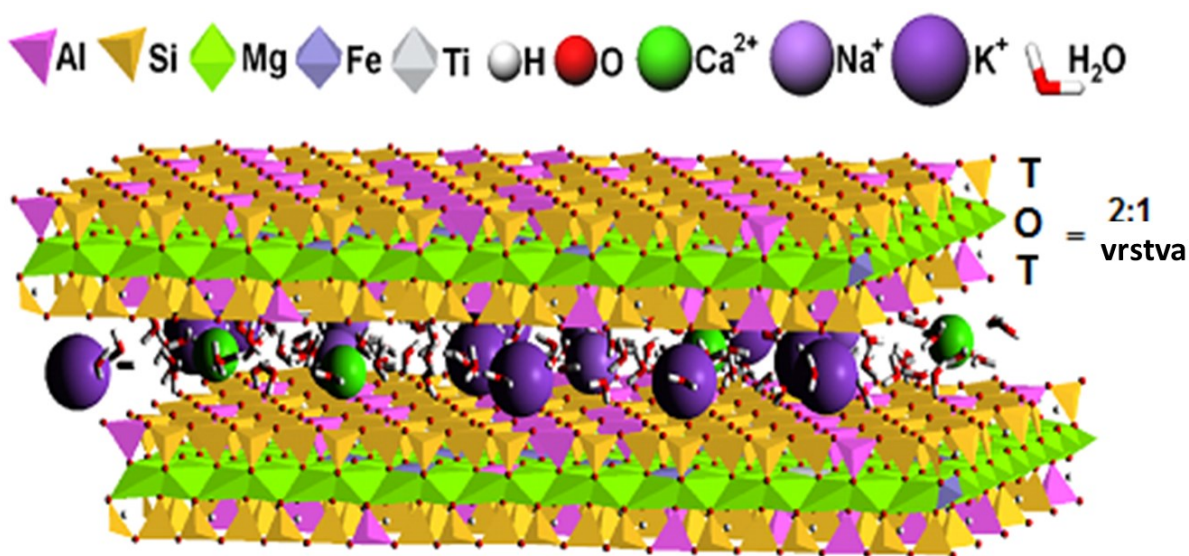
Modifikací jílu různými surfaktanty lze dosáhnout odlišných nanostruktur. Amoniakem a pyridinem modifikované jíly vedou k nanokompozitům s exfoliovanou strukturou, zatímco nemodifikované jíly tvoří interkalované nanokompozitní struktury [4].

Efektivitu membrán ovlivňuje několik faktorů, např. struktura povrchu, velikost pórů a struktura membrány. Použití různých druhů fylosilikátů (bentonit, cloisite a montmorillonit) ovlivňuje povrchové vlastnosti a permeabilitu PVDF membrán. Z hlediska membránové smáčivosti bylo využito jak polárních (voda, ethylen glykol), tak nepolárních (n-hexan) tekutin. Smáčivé úhly pro jednotlivé membrány (PVDF – čistý polyvinylidenfluorid, PVDF-BNT – přídavek bentonitu, PVDF-CLS – přídavek cloisitu, PVDF-MMT – přídavek montmorillonitu) s kapalinami jsou naznačeny na Obr. 9. Je třeba poznamenat, že všechny tyto typy jílu jsou strukturou podobné montmorillonitu. Přírodní BNT je MMT, který obsahuje jiné přírodní oxidy, zatímco CLS se od MMT liší přítomností kvartérních amoniových solí. Přítomnost samotného jílu zvyšuje interakci mezi membránou a vodou stejně tak jako membránovou drsnost (ta může být ovlivněna i oxidy) [16].



Obr. 9: Smáčivost membrán při použití odlišných kapalin [16].

Vermikulit patří do skupiny trioktaedrických (někdy také dioktaedrických) fylosilikátů. Za jeho vznikem stojí zvětrávání biotitu či flogopitu, popř. styk karbonátických hornin s intruzemi žul a pegmatitu. Má negativní povrchový náboj, který je dán substitucí Si^{4+} jiným iontem. Tloušťka vrstvy vermikulitu se pohybuje okolo 1,4 nm v závislosti na jeho hydrataci a přítomnosti mezivrstevnatých kationtů. Vermikulit obsahuje ve své struktuře molekuly vody, které se nejčastěji vážou po stranách nebo uvnitř mezivrstevného prostoru (Obr. 10) [17, 18].



Obr. 10: Struktura vermikulitu [17].

Tepelná stabilita vermikulitu byla charakterizována termogravimetrickou analýzou. Při teplotách mezi 20-130 °C dochází k uvolnění molekul vody, které nejsou přímo vázány na mezivrstevné ionty. Molekuly vody tvoří hydratační obaly okolo mezivrstevných iontů, které jsou uvolněny v následujících teplotních krocích (144 °C, resp. 245 °C). Při překročení teploty 550 °C dochází k dehydrataci zbytků vermikulitu, který již poté není schopen rehydratovat [18].

Vermikulit lze stejně jako ostatní fylosilikáty modifikovat různými látkami. Při modifikaci oxidy přechodných kovů (Cu, Zn, Ti, Ni) lze dosáhnout zachování fotokatalytické aktivity, přičemž ukotvením v polymerní matici bude předejito uvolňování nanočástic do životního prostředí [18].

Interkalací jílového plniva do polymerní matrice je rovněž možné dosáhnout vlastností, jež se využívají v množství průmyslových aplikací. Přidáním jílového minerálu lze dosáhnout snížení hmotnosti kompozitu, zvýšení pevnosti v tahu a tepelné stability již při minimálním množství plniva v polymeru [18].

Doposud nebyly uveřejněny dostupné publikace o polymerních materiálech PVDF/vermikulit. Proto v rámci experimentálních prací budou nastíněny možné vlastnosti těchto materiálů s cílem jejich porovnání s dosud využitými jílovými minerály.

1.2.2 Nanokompozitní materiály PVDF/ZnO

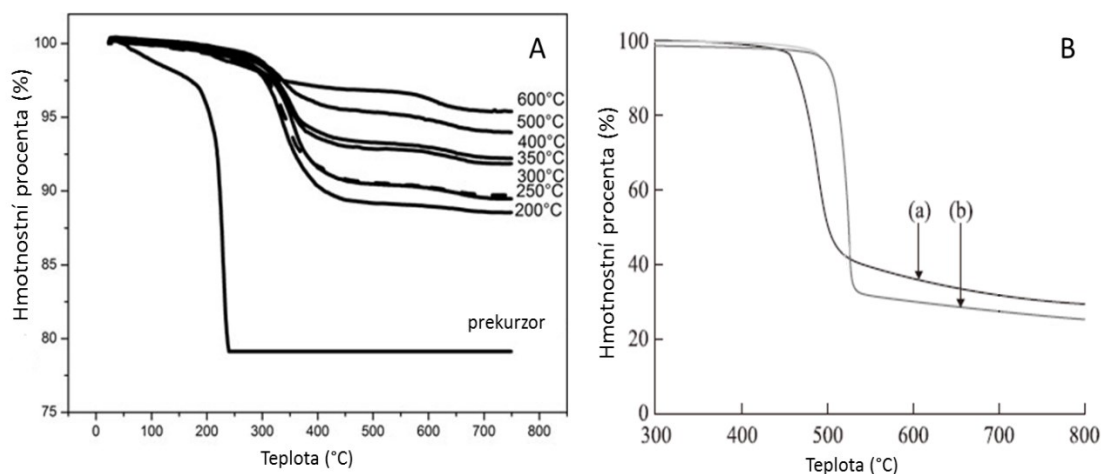
Oxid zinečnatý (ZnO) disponuje unikátními optickými, elektrickými a chemickými vlastnostmi. Je charakteristický širokým zakázaným pásem (3,3 eV) v blízkém UV spektru. Jedná se o materiál vyskytující se ve dvou krystalických mřížkách – hexagonální (stabilnější) a kubické. Hexagonální mřížka (wurtzitická) je zároveň nejčastější. ZnO se vyskytuje v rozličných strukturách – nanoprsteny, nanopásky, nanodrátky aj., přičemž výsledná struktura závisí na metodě přípravy. Obecně vzato, oxid zinečnatý může být využit v množství aplikací. Díky svým polovodičovým, optickým a elektrickým vlastnostem nalézá uplatnění v nanoelektronických a nanooptických zařízeních. Jeho optické vlastnosti mohou být upraveny skrze dopování vhodnými prvky. V oblasti medicíny může být použit např. pro transport léčiv či ochranu pokožky [19].

Tepelná stabilita ZnO bývá stanovena pomocí termogravimetrické křivky. Na Obr. 11A jsou uvedeny termogravimetrické křivky nanočástic ZnO podle odlišných kalcinačních teplot. Zatímco v případě nekalcinovaného prekursoru dochází k degradaci již při nízkých teplotách,

kalcinované nanočástice jsou odolnější a rozkládají se až při teplotách okolo 350 °C (hmotnostní úbytek je v řádech jednotek %). Čím vyšší je teplota kalcinace, tím odolnějšími se nanočástice ZnO stávají [20].

Oxid zinečnatý patří k materiálům, které se běžně používají v různých kompozitních materiálech. Použitím v PVDF matrici by mohlo být dosaženo unikátních vlastností. Tyto kompozity mohou být připraveny přimícháváním ZnO nanočástic do PVDF matrice – ZnO bylo rozpuštěno v N, N-dimethylformamidu a po přidání PVDF byl celý roztok ponechán k disperzi pod ultrazvukem [21].

Na Obr. 11B je možno spatřit znázornění tepelné stability těchto filmů. Teplotní degradace nastává v případě kompozitu PVDF/ZnO při teplotě vyšší než 500 °C; v případě čistého PVDF tento jev nastává již při teplotě okolo 490 °C. Hmotnostní úbytek je však větší v případě čistého PVDF. Tento jev lze vysvětlit pomocí lepší teplotní vodivosti nanočástic [21].

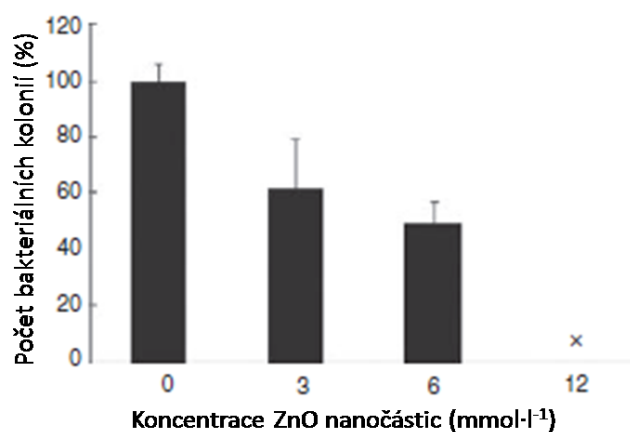


Obr. 11: Termogravimetrické křivky A) ZnO nanočástic kalcinovaných při určitých teplotách a B) PVDF filmů – a) čistý PVDF, b) PVDF s 5 hm% ZnO [20, 21].

Pokrok ve výzkumu antibakteriálních látek je dán především potřebou pro medicínu, potravinářství, textilní či obalový průmysl. Nanočástice kovových oxidů jsou pro tento účel již tradičně používány především pro svou stabilitu v extrémních podmínkách, antimikrobiální aktivitu a neškodnost pro člověka [19].

Oxid zinečnatý vykazuje značnou míru toxicity proti širokému spektru bakteriálních kmenů. Rozličné mechanismy toxicity jsou dány měrným povrchem a fyzikálně-chemickými vlastnostmi.

Antibakteriální aktivita ZnO bývá velmi často testována proti bakteriálním kmenům *E. coli*. Je nutno vzít v potaz aglomeraci nanočástic, které však může být zabráněno použitím vhodného rozpouštědla (např. polyethylen glykol). K inhibici bakteriálního růstu stačí minimální koncentrace ZnO nanočástic. K výraznému poklesu bakteriálních kolonií dochází už při 3 mmol·l⁻¹. 12 mmol·l⁻¹ se pak jeví jako dostatečná koncentrace pro totální inhibici *E. coli* po 24 h expozice (Obr. 12) [22].



Obr. 12: Antibakteriální aktivita ZnO nanočástic proti kmenu *E. coli* [22].

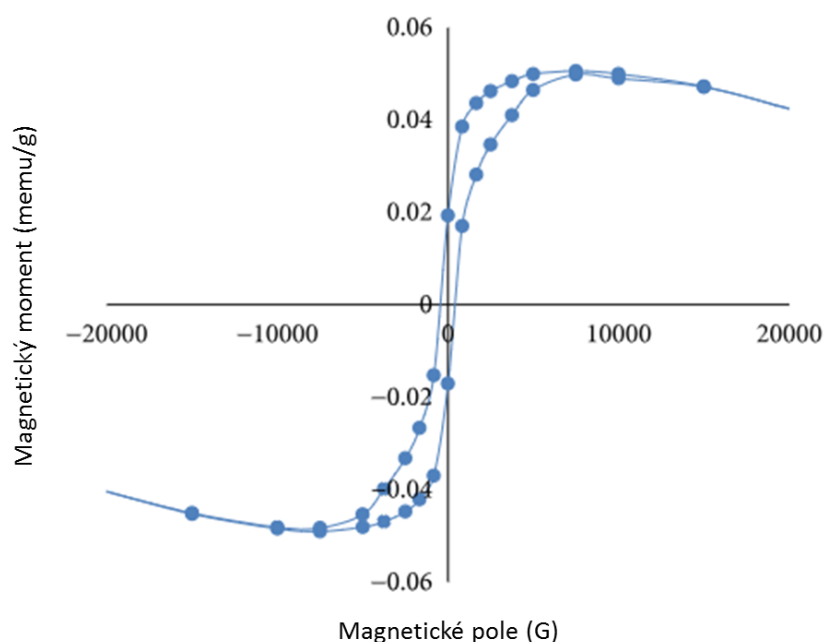
Studie [23] zkoumá antibakteriální účinek ZnO nanočástic na kmenech *E. coli* a *S. aureus*. Při testech bylo zjištěno, že *S. aureus* je vůči ZnO mnohem méně odolný než *E. coli*. Výsledky ukázaly, že pro inhibici jednotlivých kmenů stačí koncentrace 3,9 mg·ml⁻¹ (pro *S. aureus*), resp. 31,25 mg·ml⁻¹ (pro *E. coli*). Těchto poznatků by mohlo být využito při in vitro léčbě mastitidy ovcí [23].

ZnO může nalézat uplatnění díky svým magnetickým vlastnostem. Mimo to může být dopován různými prvky ke zlepšení těchto charakteristik. ZnO je typický pro přítomnost vnitřních poruch v krystalické mřížce. Čistý oxid zinečnatý vykazuje feromagnetické chování, které může být vysvětleno 3 důvody: a) skrze přítomnost poruch v mřížce, b) skrze přítomnost sekundárních fází či nečistot a c) přítomnost mikroclusterů. Výměnné interakce

s nespárovaným elektronovým spinem z kyslíkových vakancí mohou být příčinou feromagnetismu [24].

Charakterizace **magnetických vlastností** pomocí magnetické hysterezní křivky je jeden ze způsobů analýzy environmentálního magnetického chování, popř. magnetického chování minerálů. Hlavními parametry získanými z tohoto měření jsou saturační magnetizace (M_S), remanentní magnetizace (M_R) a koercivita (H_C). Dále je možné vyčíst hodnotu magnetické susceptibility (χ_m) [25].

Na Obr. 13 se nachází magnetická hysterezní křivka nanočástic ZnO jako závislost magnetického momentu (memu/g) na magnetickém poli ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$) [24]. ZnO je popsáno jako feromagnetikum i ve studii [26], kde jsou jeho vlastnosti opět přiřazeny přítomnosti poruch.



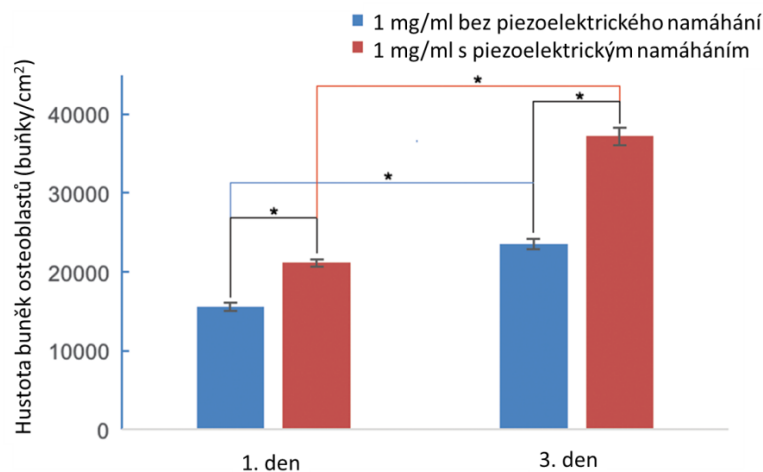
Obr. 13: Magnetická hysterezní křivka nanočástic ZnO [24].

PVDF/ZnO kompozity se v hojné míře mohou používat v ortopedické medicíně. V současné době v ortopedii posouvají znalosti o materiálech z důvodu rostoucích množství úrazů vyžadujících kloubní náhrady a implantáty. Kupříkladu vazy v kotníku mají elastický modul v rozmezí 90 - 500 MPa a prodloužení v rozmezí 12 – 25 %. Dlouhou dobu se vyvíjely materiály na bázi kovů či keramiky, které však nikdy nedosahovaly vlastností, jež by opět umožnily maximální funkčnost. Proto se často využívá polymerů, které mohou být dopovány

různými látkami a přiblížit se tak co nejvíce k původním vazům. Jedním z nich je PVDF v β fázi dopovaný ZnO, který by mohl být použit jako biokompatibilní materiál s antibakteriálními vlastnostmi [27].

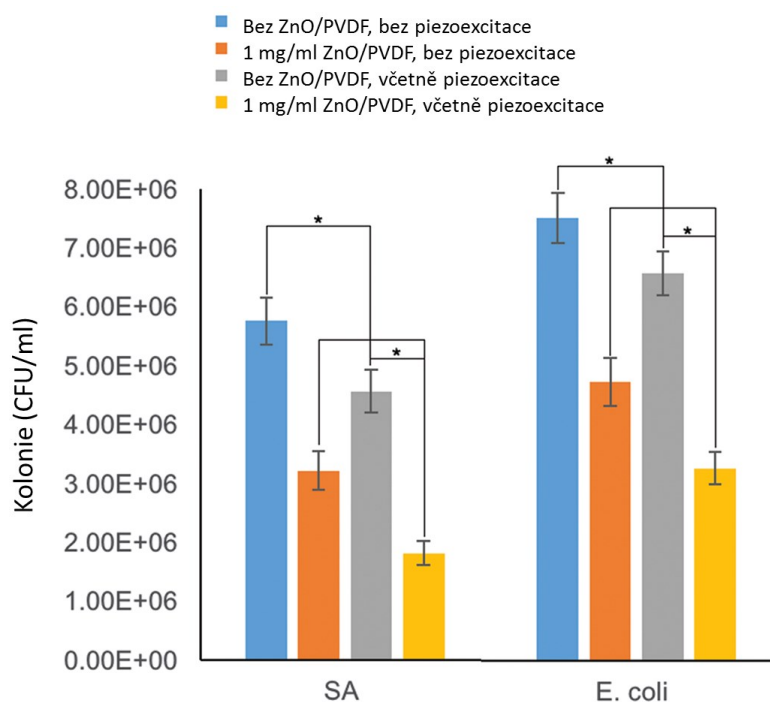
PVDF/ZnO kompozit na základě mechanické analýzy vykazoval nárůst Youngova modulu, maximální zátěže a prodloužení (angl. *elongation at break*) již při minimálním přídávku ZnO. Naopak, pokud se koncentrace ZnO zvýšila nad $2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, došlo k poklesu dřív zmíněných vlastností z důvodu aglomerace nanočástic. Optimální koncentrace ZnO nanočástic s ohledem na Youngův modul, maximální zátěž a prodloužení byla stanovena na $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ [27].

PVDF kompozit má rovněž vliv na proliferaci osteoblastů. V rámci studie [27] se zkoumalo ošetření s i bez piezoelektrického namáhání. PVDF/ZnO konstrukce (angl. *scaffolds*) bez piezoelektrické stimulace zvyšují koncentraci osteoblastů. Bylo zjištěno, že při koncentraci ZnO nižší než $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ nebyla proliferace osteoblastů kompozitem nijak ovlivněna. V opačném případě piezoelektrického ošetření dochází k ještě výraznějšímu nárůstu koncentrace osteoblastů (Obr. 14) [27].



Obr. 14: Porovnání vlivu ZnO/PVDF kompozitů na koncentraci osteoblastů [27].

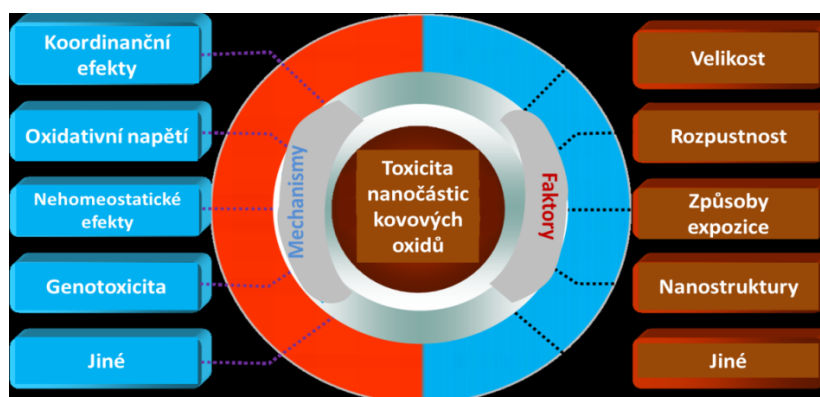
Při sledování antibakteriální aktivity byl PVDF/ZnO kompozit testován na bakteriích *E. coli* a *S. aureus* (Obr. 15). Přítomnost kompozitu způsobila inhibici bakteriálního růstu u obou kmenů o 37 %, resp. 45 %. Zároveň bylo zjištěno, že piezoexcitace může zpomalit bakteriální růst [27].



Obr. 15: Antibakteriální aktivita PVDF/ZnO kompozitu vůči bakteriálním kmenům *E. coli* a *S. aureus* (SA) [27].

1.2.3 Nanokompozitní materiály PVDF/CuO

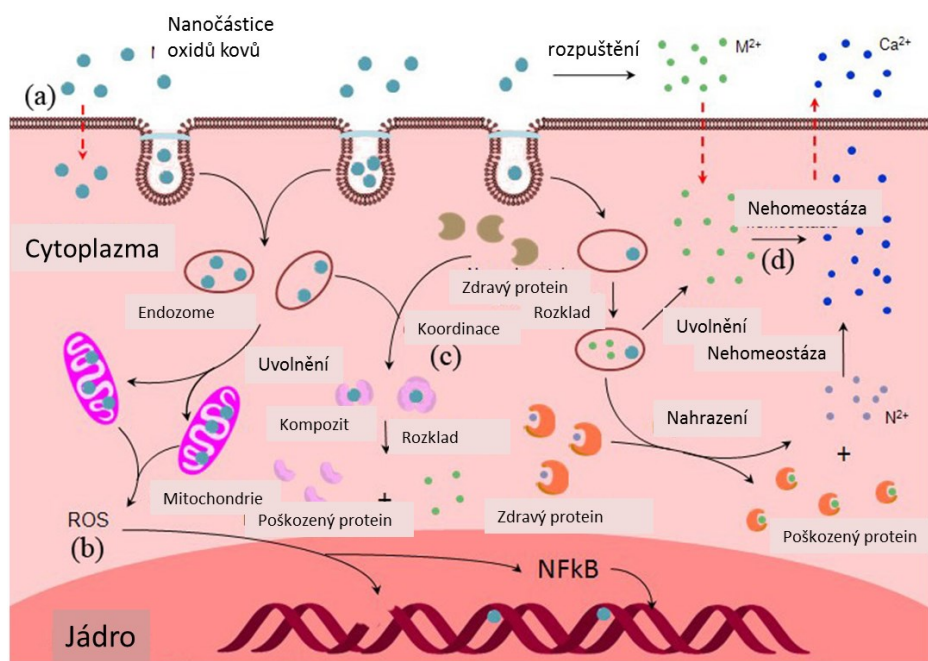
CuO je jednou z nejjednodušších fází obsahujících měď a vykazuje velké množství potenciálně užitečných vlastností. Jakožto polovodič s relativně úzkým zakázaným pásem se může využít i ve fotovoltice. Mimo to ale může být aplikován jakožto toxická látka proti některým mikroorganismům. Na Obr. 16 je přehledně rozděleno, které faktory ovlivňují toxicitu nanočástic oxidů kovů obecně a jaké mechanismy se v této problematice uplatňují [28].



Obr. 16: Mechanismy projevu toxicity a činitele ovlivňující toxicitu NP oxidů kovů [28].

Toxicita CuO nanočástic je do značné míry způsobena množstvím Cu iontů v prostředí. Bylo prokázáno, že CuO nanočástice mohou způsobovat cytotoxicitu a poškozovat DNA v plicích. Primární projev toxicity obvykle bývá oxidativní napětí. Obecně se výzkum toxicity CuO nanočástic provádí nejčastěji na vodních organismech [28].

Toxicita závisí zejména na interakci mezi nanočásticemi a biomolekulami a projevuje se ztrátou enzymatické aktivity, odvíjením proteinů, atd. Několik způsobů je nastíněno na Obr. 17. Nanočástice mohou vstupovat do buňky přímo přes membránu, pokud je jejich velikost dostatečně malá. Intracelulární ROS efekt je dán reakcí nanočástic s oxidativními organelami, kdy redoxně aktivní proteiny umožňují tvorbu ROS. Ty se pak podílí na poškození DNA řetězců a ovlivňují přepis genetické informace. Dalším mechanismem je proteinová inaktivace skrze schopnost Cu^{2+} iontů tvořit cheláty s biomolekulami nebo uvolňování kovových iontů v metaloproteinech. Uvolnění Cu^{2+} může také způsobit zvýšení lokální koncentrace a tedy narušit homeostázu, což vede k cytotoxickému efektu [28].



Obr. 17: Mechanismy toxicity CuO nanočástic [28].

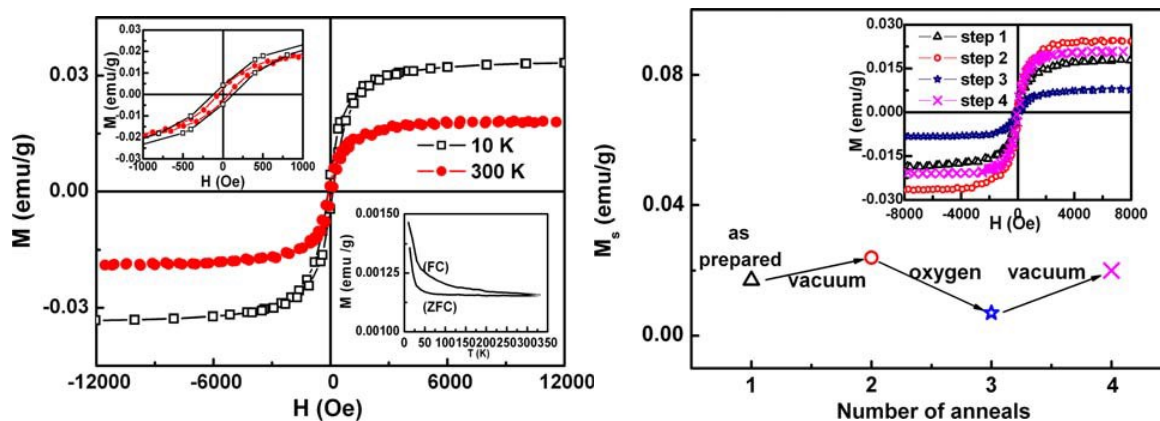
Tvorba ROS a oxidativní napětí jsou často zmiňovanými důvody buněčné toxicity CuO nanočástic. ROS se tvoří v případě vystavení nanočástic kyselému prostředí nebo při interakci s oxidačními organelami, např. mitochondriemi. Při těchto reakcích se tvoří superoxid radikál ($\text{O}_2^{\cdot-}$), který patří do skupiny ROS spolu s hydroxylovými radikály a peroxidem vodíku [28].

Obecně rozšířeným mechanismem toxicity je nehomeostatický jev. Měďnaté ionty mají důležitou roli v udržování homeostázy v buňce a menší či vyšší množství Cu^{2+} ji může narušit. Pokud rozptyl homeostázy přesáhne hodnotu tolerance, mohou se vyskytnout projevy toxicity. CuO nanočástice mohou uvolňovat Cu^{2+} a tím zvyšovat lokální koncentraci, což vede k narušení homeostázy [28].

Antibakteriální potenciál CuO nanočástic byl dokázán v různých studiích [29, 30]. Na kmenech *E. coli* a *S. aureus* byla pozorována inhibice jejich růstu v přítomnosti CuO nanočástic, které by tak mohly sloužit jako alternativa k jiným antibakteriálním látkám [29, 30].

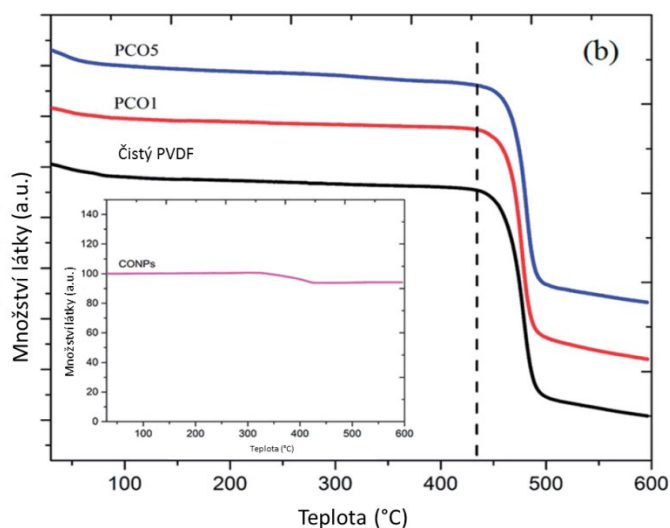
Nanočástice CuO disponují **magnetickými vlastnostmi**, které jsou do jisté míry závislé na několika parametrech: velikosti částic, morfologii a krystalinitě [31].

Na Obr. 18A jsou znázorněny hysterezní křivky CuO v závislosti na teplotě. Hysterezní křivka při 300 K ukazuje, že CuO se chová jako feromagnetikum, přičemž hodnoty koercivity a nasycené magnetizace byly při 10 K 120 Oe a $0,018 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ a při 300 K 57 Oe a $0,032 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. Studie [32] se snaží objasnit příčinu feromagnetismu CuO nanočástic, kdy předpokládá, že výskyt feromagnetismu je dán především přítomností dvou různých valenčních stavů měďnatých iontů na povrchu částic s kyslíkovými vakancemi [32]. CuO nanočástice byly slinovány po dobu 30 minut při 400 °C nejdříve ve vakuu (0,001 Pa), poté stejnou dobu při stejné teplotě v kyslíkové atmosféře (směs argonu a kyslíku) a poté opět ve vakuu. Hodnoty M_s se během toho změnily z $0,024 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ na $0,007 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ a pak zpět na $0,021 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ (Obr. 18B). Zatímco vakuové slinování přivádělo kyslíkové vakance do oxidu, v případě kyslíkového slinování dochází k jejich redukci. Je tedy možné vydedukovat, že feromagnetické chování za pokojové teploty je u nedopovaného CuO dáno kyslíkovými vakancemi [32].



Obr. 18: A) Hysterezní křivky nedopovaného CuO při 10 a 300 K (vlevo) a B) změny M_s v závislosti na atmosféře slinování (vpravo) [32].

Vzhledem ke svým elektrickým vlastnostem je PVDF polymer vhodný pro aplikace v energetickém průmyslu či senzorech. Obzvláště jeho β forma je velkým příslibem díky piezoelektrickému, feroelektrickému a pyroelektrickému chování, které jde vylepšit pomocí implementace různých nanoplňiv jako je oxid měďnatý [33].



Obr. 19: Termogravimetrická křivka čistého PVDF, PVDF s 1 hm% CuO (PCO1) a PVDF s 5 hm% CuO (PCO5) [33].

Na Obr. 19 je uveden termogravimetrický záznam porovnávající čistý PVDF film s CuO dopovanými PVDF vrstvami (množství CuO se pohybovalo mezi 1 – 5 hm%). Při teplotě okolo 450 °C dochází ke ztrátě hmotnosti až k 500 °C, což je dáno rozkladem filmů

a uvolňováním hydrogenfluoridu. Zároveň je možné pozorovat nárůst teplotní odolnosti jednotlivých kompozitních filmů. V teplotním rozmezí 30 – 600 °C nedochází k žádnému rozkladu nanočástic CuO až na uvolnění vody [33].

Zároveň bylo zjištěno, že zahrnutím CuO nanočástic do struktury PVDF dochází k fázovému přechodu z α -PVDF na β -PVDF, přičemž míra této konverze je dána jednak distribucí CuO v PVDF a také množstvím CuO ve filmu. Vzhledem k negativnímu náboji na povrchu nanočástic slouží CuO jako substrát pro tvorbu elektroaktivní β fáze především díky interakci s parciálně kladně nabitými $-\text{CH}_2$ dipóly [33].

PVDF dopovaný oxidem měďnatým by v budoucnu bylo možné využít v cenově dostupných a efektivních piezoelektrických zařízeních [33].

1.2.4 Nanokompozitní materiály PVDF/ZnO/CuO

V současnosti patří k hojně používaným antibakteriálním látkám např. stříbro. Existují však obavy o bezpečnost těchto nanočástic z důvodů podobné velikosti nanostříbra a stříbrných iontů a pigmentačního efektu, stejně jako možné vyšlechtěné odolnosti bakterií na tyto částice. Proto se zavádí nové antibakteriální hybridní materiály, mezi něž patří např. nanokompozity ZnO/CuO [34].

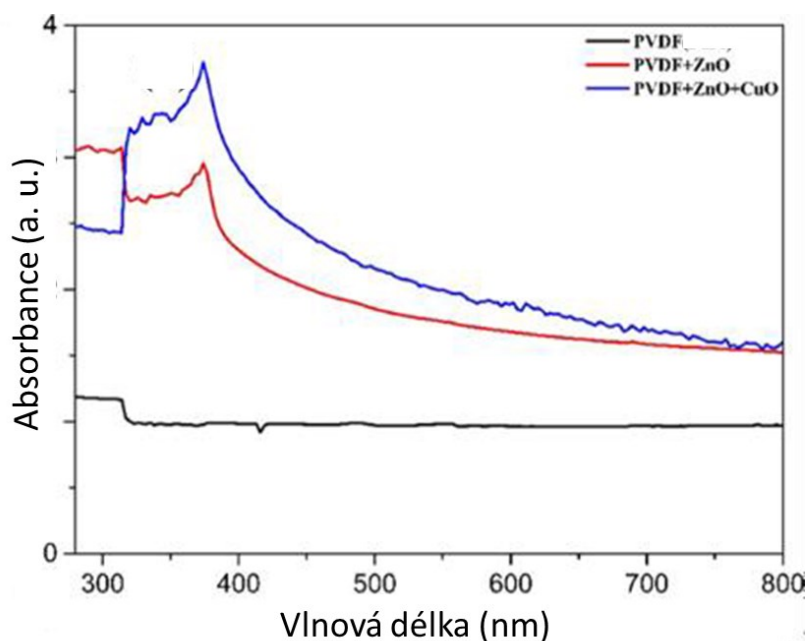
Tyto nanokompozity mohou být používány např. proti bakteriálnímu kmeni *Streptococcus mutans*. Při porovnání účinnosti nanočástic CuO, ZnO a nanokompozitů ZnO/CuO bylo zjištěno, že ZnO/CuO spolu s CuO vykazují nejvyšší antibakteriální efekt, jelikož počet kolonií *S. mutans* klesl na nulovou hodnotu během 2 hodin, zatímco v přítomnosti ZnO tento počet neklesl na nulu ani po 24 hodinách. Tento jev je vysvětlován tím, že během prvních 6 hodin dochází k redukci živin pro bakterie v důsledku bakteriálního ředění. Poté však nastává adaptace bakterií na nové prostředí a *S. mutans* se opět začaly množit [34].

Studie [7] vysvětluje mechanismus antibakteriální aktivity ZnO/CuO nanokompozitů. V prvním kroku dochází ke tvorbě párů elektron-díra. Na povrchu ZnO poté vzniká peroxid vodíku H_2O_2 , z něhož vznikají reaktivní sloučeniny $-\text{OH}^-$ či O_2^{2-} . V dalším kroku nastává štěpení H_2O na OH^- a H^+ . Rozpuštěné molekuly kyslíku se mění na superoxid anion $^*\text{O}_2^-$, který reaguje s H^+ za vzniku HO^{2*} radikálu – ty po kolizi s elektrony tvoří aniony peroxidů vodíku (HO^{2-}). Peroxidové anionty poté reagují s H^+ a tvoří H_2O_2 [35].

Aplikační potenciál CuO/ZnO nanokompozitů se nezaměřuje čistě na antibakteriální aplikace. Z možného spektra využití lze vybrat několik příkladů, kdy nanokompozity CuO/ZnO lze využívat v senzorech plynů a vlhkosti, solárních článcích, syntéze vodíku a optoelektronických a magnetických zařízeních [36].

Potenciál PVDF/CuO/ZnO nanokompozitů doposud nebyl plně využit, je však zřejmé, že vzhledem k vlastnostem obou oxidů by mohlo dojít ke zlepšení charakteristik PVDF. Ve studii [37] byl připraven nanokompozitní materiál PVDF/ZnO s 8 hm% oxidu zinečnatého, poté bylo přidáno ještě 1hm% CuO. Z UV-VIS absorpčního spektru (Obr. 20) lze vypočítat, že hodnoty absorpce jsou obecně vyšší než v případě čistého PVDF, popř. PVDF/ZnO [37].

Určení zakázaného pásu probíhá pomocí lineárního absorpčního koeficientu a Taucovy křivky. V případě čistého PVDF odpovídala energie zakázaného pásu hodnotě 5,88 eV, zatímco s příměsemi klesala (příměs ZnO – 5,15 eV, příměs ZnO + CuO – 4,9 eV) [37].



Obr. 20: UV-VIS absorpční spektra PVDF nanokompozitních materiálů [37].

2 Experimentální část

Experimentální část probíhala v laboratořích Centra nanotechnologií, parciální analýzy byly měřeny a hodnoceny ve spolupráci s Katedrou fyziky (VŠB – TU Ostrava) a ve spolupráci se Zdravotním ústavem se sídlem v Ostravě.

V rámci experimentální části byly připraveny práškové vzorky/nanoplniva, které byly následně použity pro přípravu polymerních nanokompozitních filmů. Postup přípravy nanoplniv byl volen v souladu se zadáním diplomové práce (ultrazvuková syntéza) s cílem připravit koncentračně definované nanokompozitní materiály s minimálním zastoupením oxidu zinečnatého v nanostruktuře oxidu měďnatého a oxidu měďnatého/vermikulit. Jednotlivé analýzy a výsledky experimentálních vzorků jsou popsány, vyhodnoceny a diskutovány v kapitolách 2.2 – 2.3.

2.1 Příprava experimentálních vzorků

Pro přípravu práškových vzorků/nanoplniv byly použity následující prekurzory: hydroxid sodný NaOH (Sigma Aldrich, $M = 40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), dusičnan zinečnatý hexahydrát $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Penta, $M = 297,49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), dusičnan měďnatý trihydrát $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Penta, $M = 241,60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a Mg-vermikulit (původem z Brazílie, interní označení CNT 407/08).

V první fázi byly připraveny tři 0,1 M roztoky NaOH o objemu 200 ml, do nichž byly vmíchány prekurzory dusičnanu měďnatého trihydrátu a dusičnanu zinečnatého hexahydrátu v poměrech 1:1 (4 g : 4 g), 2:1 (4 g : 2 g) a 1:2 (2 g : 4 g). Roztoky byly následně ponechány pod působením ultrazvuku (amplituda 50 %, cyklus 1, doba působení 15 minut) a poté byly odstředovány v centrifuze, dokud nešlo k promytí od dusičnanů. Poté byly vzorky sušeny na Petriho misce v sušárně při teplotě 75 °C po dobu 24 h, rozetřeny, kalcinovány 1,5 h při teplotě 350 °C a na závěr opět rozetřeny.

Nanokompozity s vermikulitovou maticí byly připraveny obdobným způsobem, pouze se navíc do připravených roztoků přidaly 2 g vermikulitu (V). Značení vzorků nanoplniv je uvedeno v Tabulce 1. Pro přípravu polymerních nanokompozitních filmů byly použity následující prekurzory: N,N-dimethylformamid (fa Aldrich, $M = 73,09 \text{ g/mol}$), aceton (fa Aldrich, $M = 58,08 \text{ g/mol}$) a polyvinyliden fluorid (PVDF, fa Aldrich, 71,00 g/mol). Polymerní nanokompozitní filmy byly připraveny podle následujícího postupu: ve 20 ml N,N-

dimethylformamidu a 6 ml acetonu byl za stálého míchání při teplotě 80 °C rozmíchán 1 g polyvinyliden fluoridu (PVDF). Po 30 minutách bylo do roztoku vloženo nanoplnivo o hmotnosti 0,031 g a na 5 minut byl roztok opět uložen k promíchání. Poté byl roztok vložen na 20 minut do ultrazvukové vany a po vytažení byl vylit na Petriho misku a přemístěn do sušárny, kde byl ponechán při teplotě 120 °C po dobu 6 hodin. Bylo tak připraveno 6 filmů s 3 hm% nanoplniva, jež jsou popsány v Tabulce 1.

2.2 Charakterizace práškových vzorků/nanoplniv

2.2.1 RTG fluorescenční spektroskopie nanoplniv

Za účelem zjištění hmotnostního zastoupení oxidických fází v experimentálních vzorcích byla jako první provedena analýza pomocí RTG fluorescenční spektroskopie (XRFS). Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 1. Je patrné, že ve vzorcích s poměrem prekurzorů 1:1 a 2:1 je poměr fází CuO a ZnO prakticky shodný (Tabulka 1). 99 hm% CuO ve vzorcích je dáno především zvýšenou rozpustností Zn^{2+} iontů, které tak byly v průběhu odstředování pravděpodobně odstraněny spolu s dusičnany. V menší míře má na výsledek vliv i větší výtěžnost CuO z dusičnanů než ZnO. Ve vzorku CuO/ZnO s poměrem prekurzorů 1:2 však bylo dostatečné relativní množství prekurzoru zinku, které zajistilo i větší podíl ve výsledném nanokompozitním materiálu (29,64 hm%).

Obdobné reakce byly zaznamenány u přípravy nanokompozitních materiálů (nanoplniv) s Mg-vermikulitem. V Tabulce 2 jsou uvedeny změny přítomnosti procentuálního zastoupení oxidických fází, které byly tvořeny vermikulitovými částicemi, včetně jejich značení pro další experimentální práci.

Je zřejmé, že podíl CuO i ZnO závisí na vstupním množství prekurzoru, přičemž zinek je zde více rozpustný než měď. Při srovnání s XRFS hodnotami pro Mg-vermikulit z Brazílie (V), které jsou shodné s publikací [38]. Z analýz je patrné, že při použití nanočástic CuO a ZnO dochází ke snížení podílu jednotlivých složek, zejména SiO_2 , MgO, Al_2O_3 a Fe_2O_3 , což je způsobeno jednak samotnou přítomností jiných fází ve vzorku a jednak parciální substitucí v mezivrstevních prostorech.

Tabulka 1: XRFS analýzy oxidických fází nanoplniv, tabulka značení experimentálních vzorků.

Značení nanoplniv	CuO [hm%]	ZnO [hm%]
CuO/2%-ZnO	98,43	1,57
CuO/1%-ZnO	99,09	0,91
CuO/30%-ZnO	70,36	29,64
CuO/3%-ZnO/V	36,70	3,19
CuO/2%-ZnO/V	35,85	1,78
CuO/4%-ZnO/V	22,62	4,19

Tabulka 2: XRFS analýzy oxidických fází náležející struktuře vermikulitu (V).

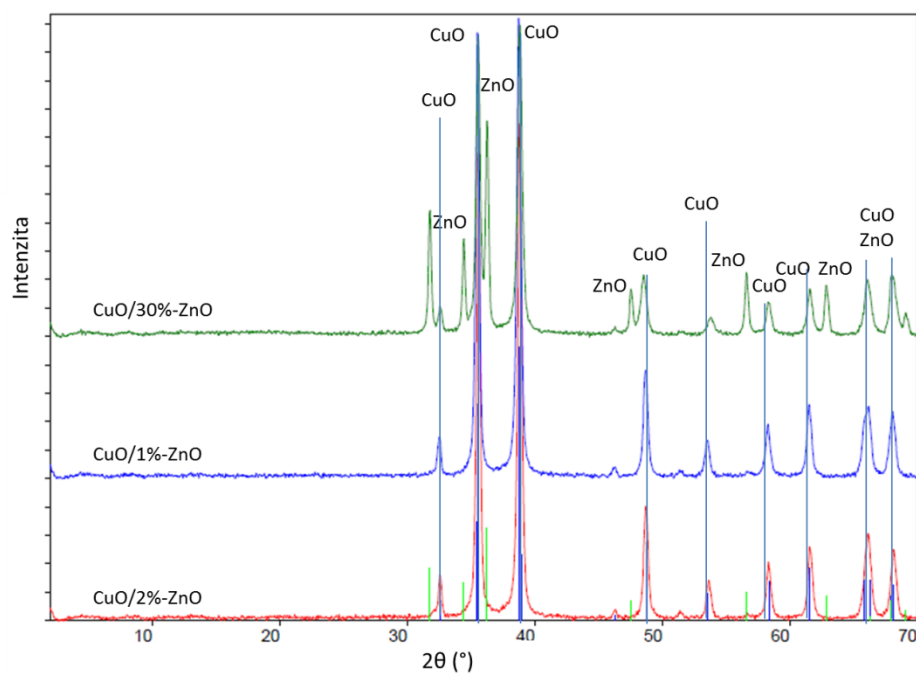
Oxidická fáze	Vzorek			
	CuO/3%-ZnO/V	CuO/2%-ZnO/V	CuO/4%-ZnO/V	V [38]
MgO	16,36 %	16,84 %	19,59 %	21,39 %
SiO ₂	28,44 %	29,59 %	35,07 %	48,91 %
Al ₂ O ₃	7,73 %	8,14 %	9,34 %	12,14 %
Fe ₂ O ₃	6,05 %	6,22 %	7,26 %	10,82 %
K ₂ O	1,53 %	1,58 %	1,93 %	3,32 %

2.2.2 RTG difrakční analýza nanoplniv

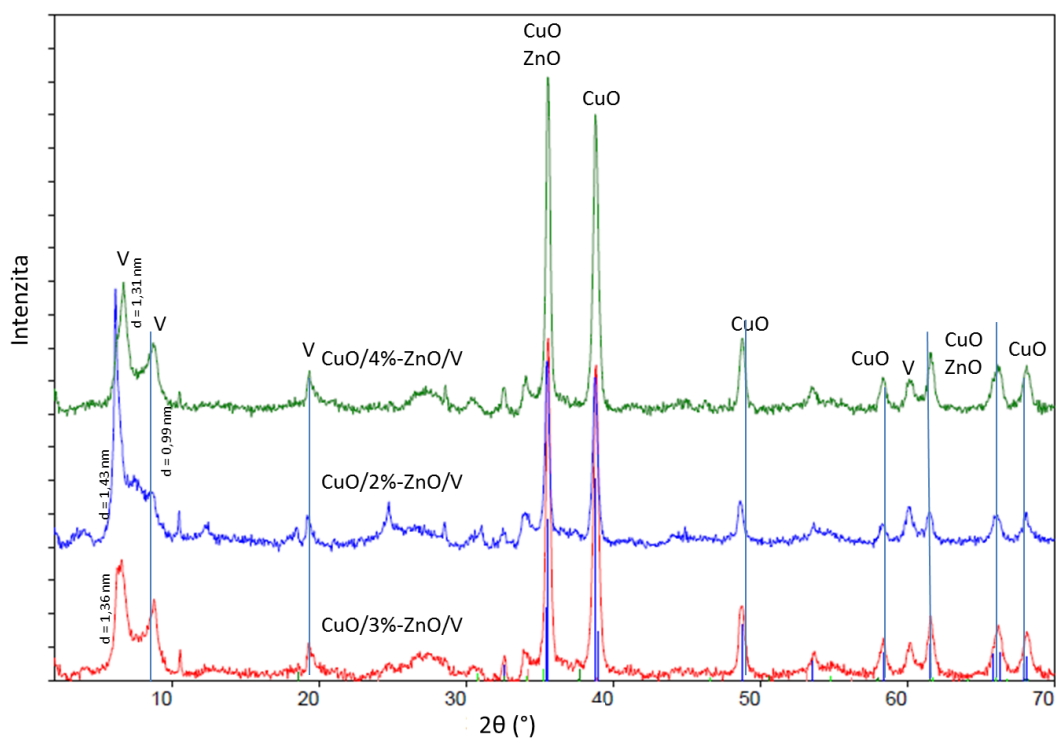
Měření bylo provedeno na difraktometru RIGAKU Ultima 4, který byl vybaven Cu lampou ($\lambda = 0,1541078$ nm). Měření bylo provedeno v Bragg-Brentanově uspořádání za konstantních podmínek (40 kV, 40 mA), rozsah měření $2 - 70^\circ 2\theta$, rychlost měření $2,7^\circ/\text{min}$. K vyhodnocení difrakčních záznamů byl využit vyhodnocovací program PDXL2. Velikost krystalitů CuO byla stanovena s využitím Scherrerovy rovnice:

$$L_c = \frac{K_t \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

kde K_t je tvarová konstanta (sférický tvar – 0,89; kubický tvar – 0,86), λ je vlnová délka dopadajícího záření (nm), θ je úhel dopadajícího záření ($^\circ$) a β je pološířka ($^\circ$).



Obr. 21: RTG difrakční záznamy připravených nanoplniv bez vermikulitu.

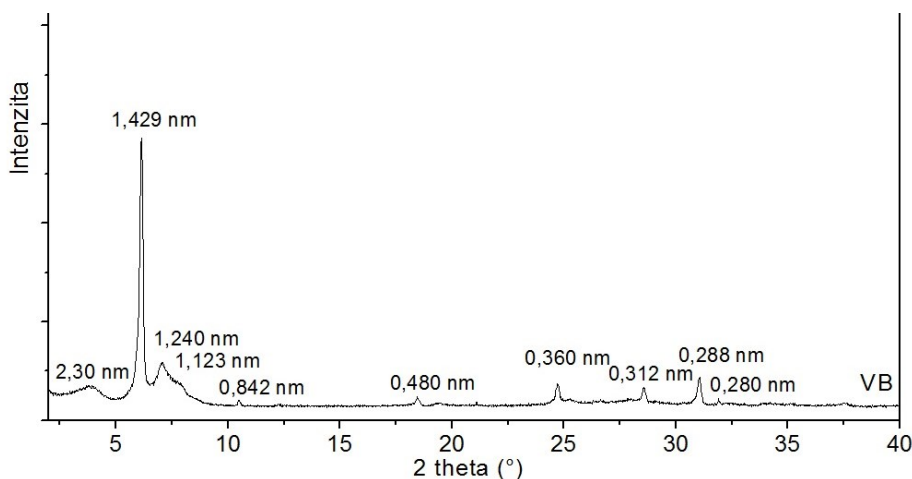


Obr. 22: RTG difrakční záznamy připravených nanoplniv s Mg-vermikulitem (V).

Na Obr. 21 jsou uvedeny difrakční záznamy připravených práškových vzorků/nanoplniv bez přítomnosti vermikulitové fáze. Difrakční záznamy CuO/2%-ZnO a CuO/1%-ZnO jsou

ve velké míře podobné a vyskytují se zde pouze píky charakterizující přítomnost CuO. Záznam vzorku CuO/30%-ZnO však poukazuje na přítomnost fáze ZnO, která je již zastoupena ve větším množství. Z výpočtů velikosti krystalitů bylo zjištěno, že velikost CuO se pohybuje převážně v rozmezí 22 – 27 nm. Krystality ZnO vyskytující se ve vzorku CuO/30%-ZnO dosahovaly velikosti přibližně 36 nm. Vypočtené velikosti krystalitů se nachází v Tabulce 3.

Obr. 22 popisuje difrakční linie připravených práškových forem/nanoplňiv s vermikulitem (difrakční záznam Mg-vermikulitu je na Obr. 23). Přítomnost vermikulitové fáze je charakterizována píky především v oblasti okolo 6° , 9° a 19° 2θ . Mezirovinná vzdálenost 1,43 nm klesla v závislosti na nanoplňivu na 1,36 nm (CuO/3%-ZnO/V), 1,41 nm (CuO/2%-ZnO/V) a 1,31 nm (CuO/4%-ZnO/V). Důvodem je částečné odstranění molekul vody, stejně jako částečná substituce v mezivrstvích. Podobný jev lze pozorovat i na píku Mg-vermikulitu (V) (Obr. 23), který charakterizuje mezirovinnou vzdálenost 1,24 nm. Zde dochází k posunu na 0,99 nm. Přítomnost CuO i ZnO je určena pomocí píků ležících v pravé části difrakčního záznamu. Při použití vermikulitu k přípravě nanočástic došlo i k většímu relativnímu výtěžku ZnO než v případě čistých práškových forem bez vermikulitu, což je dáno jeho ukotvením v mezivrstevném prostoru jílové matrice. Výpočty ze Scherrerovy rovnice byla stanovena velikost krystalitů CuO a ZnO na hodnoty v intervalu 20 – 26 nm. Vypočtené velikosti krystalitů se nacházejí v Tabulce 4.



Obr. 23: RTG difrakční záznam Mg-vermikulitu.

Tabulka 3: Vypočtené velikosti krystalitů nanokompozitů CuO/ZnO.

Nanokompozit	Fáze	2θ [°]	Pološířka [°]	L_c [nm]
CuO/2%-ZnO	CuO	35,56	0,31	26,71
	CuO	38,79	0,34	24,36
	CuO	48,71	0,35	24,44
	CuO	61,53	0,37	24,85
CuO/1%-ZnO	CuO	35,49	0,31	26,45
	CuO	38,70	0,36	23,40
	CuO	48,66	0,36	23,76
	CuO	61,49	0,37	24,58
CuO/30%-ZnO	ZnO	31,75	0,23	36,15
	CuO	35,54	0,34	24,20
	ZnO	36,25	0,23	35,95
	CuO	38,80	0,38	22,22

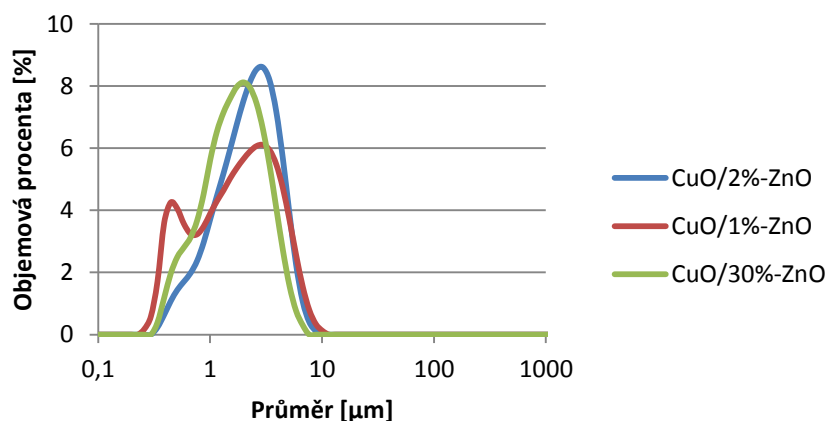
Tabulka 4: Vypočtené velikosti krystalitů nanokompozitů CuO/ZnO/V.

Nanokompozit	Fáze	2θ [°]	Pološířka [°]	L_c [nm]
CuO/3%-ZnO/V	CuO/ZnO	35,55	0,32	26,03
	CuO	38,80	0,40	21,09
	CuO	48,67	0,44	19,47
	CuO/ZnO	61,54	0,45	20,32
CuO/2%-ZnO/V	CuO/ZnO	35,52	0,30	27,88
	CuO	38,72	0,37	22,27
	CuO	48,74	0,40	21,55
	CuO/ZnO	61,53	0,43	21,27
CuO/4%-ZnO/V	CuO/ZnO	35,55	0,31	26,62
	CuO	38,77	0,42	20,03
	CuO	48,74	0,41	20,99
	CuO/ZnO	61,55	0,41	22,31

2.2.3 Distribuce velikosti částic, měrný povrch a zeta potenciál nanoplniv

Analýza velikosti částic a distribuce velikosti částic byla realizována s pomocí laserového analyzátoru HORIBA LA-950. Vyhodnocovány byly průměrné velikosti částic d_{34} (mean), d_{50} (medián) a šířka distribuce velikosti částic byla hodnocena hodnotou span.

Každý vzorek o jednotlivé hmotnosti 0,05 g byl před analýzou mechanicky rozmíchán ve 25 ml destilované vody do získání čirého roztoku. Tento roztok byl dle detekčního limitu vložen do analyzátoru (viz procentuální transmitance). Jednotlivé výsledky objemově vázané distribuce velikosti částic jsou uvedeny v Obr. 24 a 25.

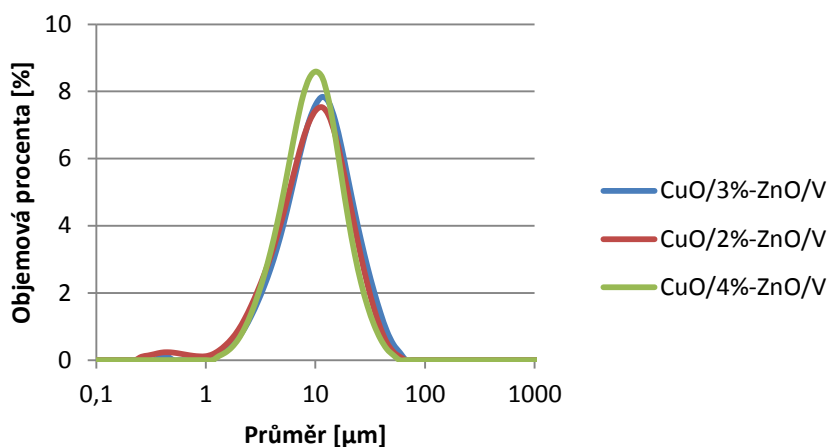


Obr. 24: Distribuce velikosti částic vzorků na bázi CuO/ZnO.

Částice CuO/2%-ZnO byly měřeny s transmitancí 85,4 %. Výsledky měření ukázaly, že průměrná velikost částic je 2,35 μm , přičemž medián je na hodnotě 2,12 μm . Velikostní span je 1,63. Při měření CuO/1%-ZnO bylo dosaženo transmitance 83,3 %. Z měření plyne, že průměrná velikost klesla na 2,09 μm , zatímco medián je 1,68 μm a span 2,33. Vzorek CuO/30%-ZnO byl měřen s transmitancí 86,2 %. Průměrná velikost zde je 1,82 μm a medián 1,59 μm . Velikostní span má hodnotu 1,73. Hodnoty CuO/ZnO se nachází v Tabulce 5.

Při měření částic CuO/3%-ZnO/V byla naměřena transmitance 85,7 %. Z výsledků vyplývá, že průměrná velikost částic je 12,34 μm a medián 10,13 μm . Hodnota spanu je 1,99. Vzorek CuO/2%-ZnO/V byl měřen s transmitancí 83,7 %. Průměrná velikost částic vzorku je 11,15 μm . Hodnota mediánu je 9,22 μm a velikostní span je 2,02. Při určování velikosti částic vzorku CuO/4%-ZnO/V byla hodnota transmitance 85,9 %. Částice měly průměrnou velikost

10,52 μm a medián 8,86 μm . Hodnota spanu byla 1,78. Veškeré hodnoty jsou shrnuty v Tabulce 6.



Obr. 25: Distribuce velikosti částic vzorků na bázi CuO/ZnO/V.

Analýza Zeta potenciálu byla realizována na přístroji HORIBA SZ100 Nanopartica. Při měření Zeta potenciálu (ζ) bylo vypořováno, že pro čistý Mg-vermikulit byla jeho hodnota -48,6 mV. Měřením jednotlivých vzorků bylo zjištěno, že zatímco v případě nanokompozitů CuO/ZnO/V nedochází s výjimkou vzorku CuO/2%-ZnO/V k výraznější odchylce, hodnoty pro vzorky bez vermikulitu (V) jsou -1,1 mV (CuO/2%-ZnO), -2,5 mV (CuO/1%-ZnO) a -29,8 mV (CuO/30%-ZnO). Přehled Zeta potenciálů je v Tabulkách 5 a 6. Z výsledků lze vydedukovat částicovou stabilitu nanoplniv tvořených vermikulitem, zatímco hodnoty Zeta potenciálu blíží se nule vypovídají o částicové nestabilitě nanoplniv, tzn. tendenci vytvářet aglomeráty.

Měření specifického měrného povrchu (SSA) probíhalo na přístroji (ThermoScientific) metodou BET. Měrný specifický povrch Mg-vermikulitu (V) byl 14,7 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Z ostatních výsledků lze vypořovat, že přítomnost vermikulitu je hlavním faktorem určujícím SSA. Zatímco ve dvou vzorcích SSA vzrostl z 6,32 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (CuO/2%-ZnO) a 11,92 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (CuO/1%-ZnO) na 17,88 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (CuO/3%-ZnO/V) a 13,12 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (CuO/2%-ZnO/V), ve vzorku se zvýšeným podílem ZnO (CuO/30%-ZnO) jeho SSA klesl směrem k hodnotě pro Mg-vermikulit (V). Jednotlivé měrné povrchy jsou vypsány v Tabulkách 5 a 6.

Tabulka 5: Přehled průměrných velikostí a mediánů částic nanoplniv, Zeta potenciálů a specifického měrného povrchu (SSA) CuO/ZnO.

Vzorek	CuO/2%-ZnO	CuO/1%-ZnO	CuO/30%-ZnO
Průměr [μm]	2,35	2,09	1,82
Medián [μm]	2,12	1,68	1,59
Span	1,63	2,33	1,73
ζ potenciál [μm]	-1,10	-2,50	-29,80
SSA [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	6,32	11,92	20,00

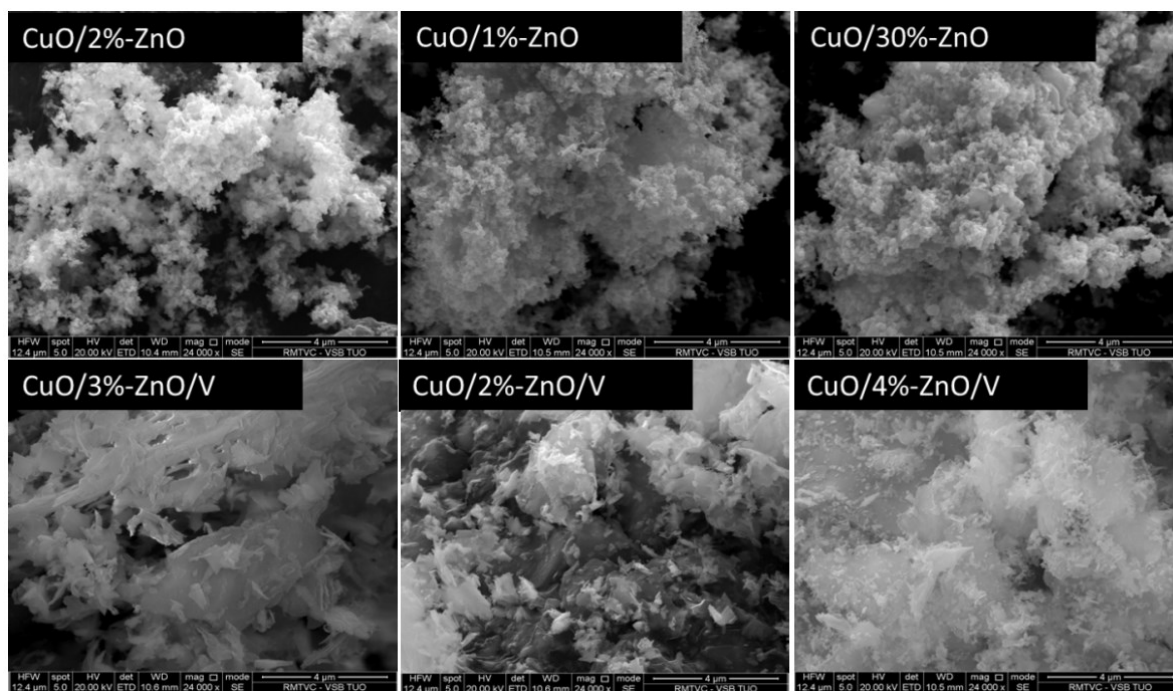
Tabulka 6: Přehled průměrných velikostí a mediánů částic nanoplniv, Zeta potenciálů a specifického měrného povrchu (SSA) CuO/ZnO/V.

Vzorek	CuO/3%-ZnO/V	CuO/2%-ZnO/V	CuO/4%-ZnO/V
Průměr [μm]	12,34	11,15	10,52
Medián [μm]	10,13	9,22	8,86
Span	1,99	2,02	1,78
ζ potenciál [μm]	-52,00	-31,10	-56,20
SSA [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	17,88	13,12	15,02

2.2.4 Charakterizace morfologie nanoplniv pomocí SEM

Experimentální vzorky nanoplniv byly připevněny na oboustranně lepící uhlíkovou pásku a následně naprášeny zlatem ve vakuové naprašovačce POLARON SC 7640. Samotné měření probíhalo s využitím skenovacího elektronového mikroskopu FEI Quanta v režimu sekundárních elektronů při urychlovacím napětí 20 kV.

Ze SEM snímků zachycujících práškové formy nanokompozitních materiálů (Obr. 26) si lze povšimnout, že vzorky CuO/ZnO mají tendenci tvořit aglomeráty o velikosti přibližně 5 – 10 μm . U vzorků CuO/ZnO/V dochází k ukotvení nanočástic na hranách vermikulitových plošek, což se projevuje výraznou kresbou na jejich hranách. Současně jsou na plochách patrné nanočástice oxidů, které tvoří souvislé vrstvy nebo malé aglomeráty o velikosti cca 20 nm. Tento jev lze nejlépe pozorovat na snímku CuO/2%-ZnO/V.

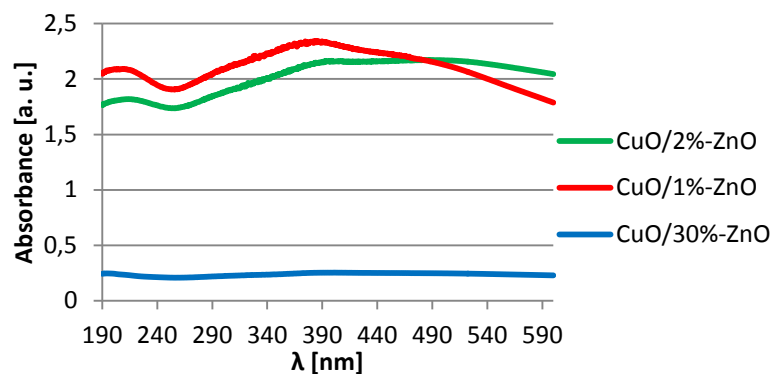


Obr. 26: SEM snímky nanoplniv.

2.2.5 UV-VIS absorpční spektra

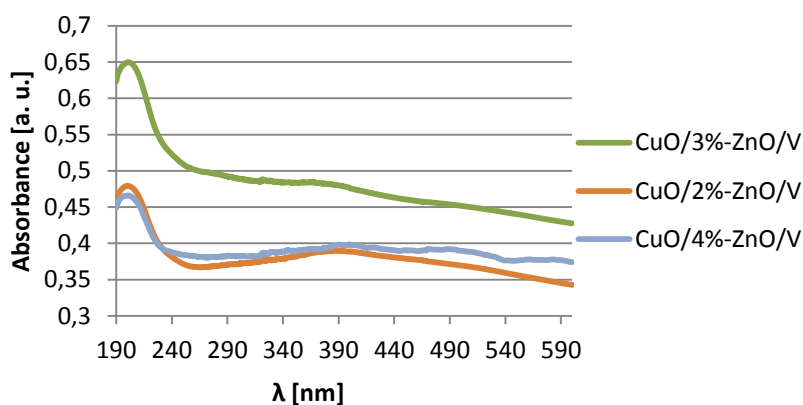
Měření UV-VIS spekter práškových vzorků probíhalo na spektrometru Specord 50 Plus. Všechny vzorky byly připraveny následovně: v 50 ml destilované vody bylo rozmícháno 0,1 g příslušného vzorku. Vzhledem k výraznému zakalení roztoků byly následně pro měření všechny roztoky upraveny – do měřicí kyvety se dalo 0,5 ml roztoku a 1,5 ml destilované vody. Kyvetou pak procházelo záření o vlnové délce v rozsahu 190 – 600 nm. Na Obr. 27, 28 a 29 jsou znázorněna a srovnána UV-VIS spektra připravených práškových forem.

Při pohledu na UV-VIS absorpční spektra nanoplniv bez vermikulitu CuO/ZnO (Obr. 27) lze vypořadovat, že jsou zde přítomny 2 absorpční píky, jeden na 200 nm a jeden na hranici viditelného spektra (390 nm). To je nejnázorněji dokumentováno na nanokompozitu CuO/1%-ZnO.



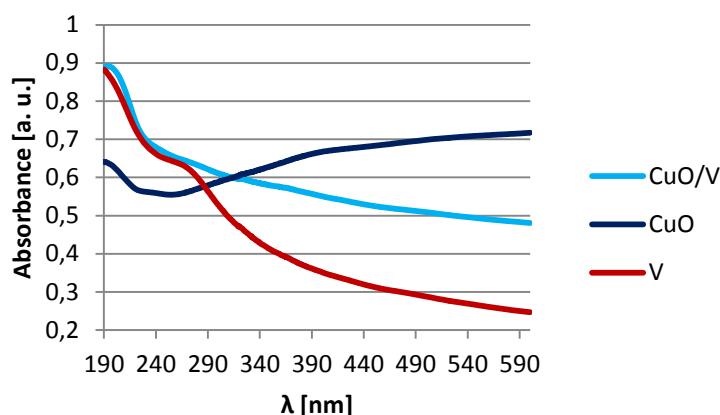
Obr. 27: UV-VIS absorpční spektra CuO/ZnO.

Z porovnání nanoplniv bez vermikulitu je patrné, že v případě CuO/ZnO/V (Obr. 28) dochází k potlačení absorpce v oblasti viditelného spektra, zatímco pík na 200 nm zůstává zachován, přičemž je mnohem ostřejší.



Obr. 28: UV-VIS absorpční spektra CuO/ZnO/V.

Ze spekter na Obr. 29 je patrné, že přítomnost vermikulitu (V) způsobuje zvýšenou absorpci záření o vlnové délce 200 nm. V případě samotného CuO dochází rovněž k absorpci okolo 200 nm, ta je však v porovnání s vermikulitem slabší. Co se týče oblasti viditelného spektra, nebyl zde zaznamenán žádný absorpční pík.



Obr. 29: Porovnání vlivu přítomnosti jednotlivých složek na UV-VIS absorpční spektra.

Práškové vzorky byly podrobeny testům fotokatalytické aktivity, kdy se hodnotil jejich vliv na degradaci Acid Orange 7. Z testů však nelze vyhodnotit relevantní závěr, jelikož práškové vzorky při ozáření lampou o $\lambda = 254$ nm neindukovaly degradaci Acid Orange 7.

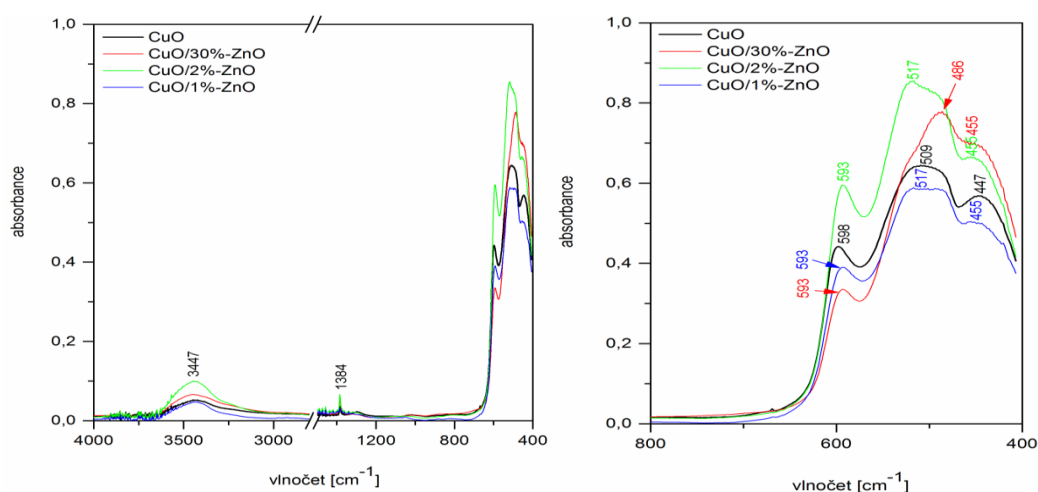
2.2.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Práškové vzorky byly měřeny transmisí KBr technikou. Pro měření byl použit 1 mg vzorku. Spektrální rozsah: $4000 - 400$ cm^{-1} ; spektrální rozlišení 4 cm^{-1} ; počet skenů 64.

K charakterizaci píků byla použita literatura [18, 39, 40, 41]. Z Obr. 30 je možné popsat přítomnost jednotlivých skupin v nanočásticích CuO/ZnO. Píky 1384 cm^{-1} a $593 - 598$ cm^{-1} prokazují přítomnost CuO, zatímco píky okolo 450 cm^{-1} značí přítomnost ZnO. V rozsahu $486 - 517$ cm^{-1} lze identifikovat CuO i ZnO, přičemž s rostoucím podílem ZnO je pozice píku posunuta směrem k nižšímu vlnočtu. Zároveň je prokázána přítomnost OH skupiny, která prokazuje přítomnost fáze $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a $\text{Zn}(\text{OH})_2$, která vzniká jako meziprodukt reakce. Na Obr. 31 je kromě OH skupiny (píky 1636 cm^{-1} , 3423 cm^{-1} , 3521 cm^{-1}) přítomna i vazba Si-O ($672 - 678$ cm^{-1} , 1007 cm^{-1}), která charakterizuje vermikulitovou fázi. CuO i ZnO píky se nacházejí na stejných pozicích jako v Obr. 30. Veškeré píky jsou popsány v Tabulkách 7 a 8.

Tabulka 7: Pozice a popisy jednotlivých FTIR píků CuO/ZnO.

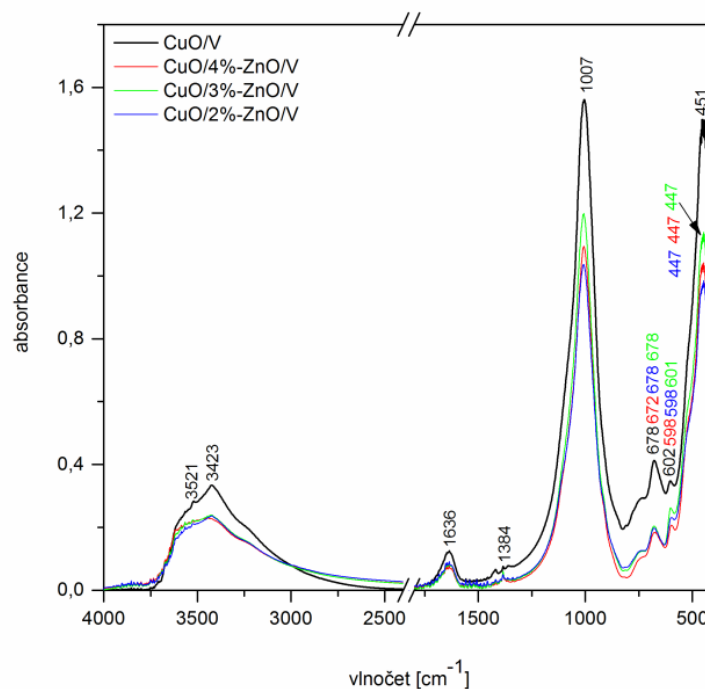
Typ vibrace/deformace	CuO	CuO/2%-ZnO	CuO/1%-ZnO	CuO/30%-ZnO
	Pozice píku [cm^{-1}]			
O-H valenční vibrace	3447	3447	3447	3447
Cu-O deformační vib.	1384	1384	1384	1384
Cu-O deformační vib.	598	593	593	593
Zn-O + Cu-O asymetr. def.	509	517	517	486
Zn-O asymetr. def.	447	455	455	455



Obr. 30: FTIR spektra nanočástic CuO/ZnO.

Tabulka 8: Pozice a popisy jednotlivých FTIR píků CuO/ZnO/V.

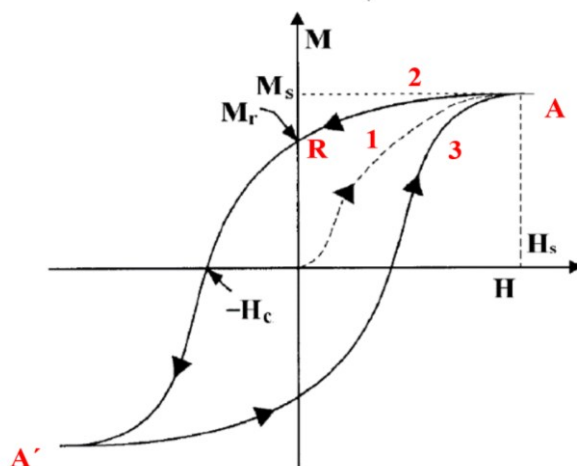
Typ vibrace/deformace	CuO/V	CuO/2%-ZnO/V	CuO/1%-ZnO/V	CuO/30%-ZnO/V
	Pozice píku [cm^{-1}]			
O-H valenční asym. vib.	3521	3521	3521	3521
O-H valenční sym. vib.	3423	3423	3423	3423
O-H deformační vib.	1636	1636	1636	1636
Cu-O deformační vib.	1384	1384	1384	1384
Si-O deformační vib.	1007	1007	1007	1007
Si-O deformační vib.	678	672	678	678
Cu-O deformační vib.	602	598	598	601
Zn-O asym. def. vib.	451	447	447	447



Obr. 31: FTIR spektra nanočastic CuO/ZnO/V.

2.2.7 Vibrační vzorková magnetometrie

Magnetizace v závislosti na působícím vnějším magnetickém poli feromagnetického materiálu vykazuje hysterézní chování a tato závislost je promítnuta v hysterézní (magnetizační) křivce (Obr. 32). Tuto křivku reprezentuje závislost magnetické indukce feromagnetického materiálu (\vec{B}) na intenzitě vnějšího magnetického pole (\vec{H}), popř. závislost magnetizace indukované uvnitř materiálu (\vec{M}) na vnějším magnetickém poli (\vec{H}) [42].



Obr. 32: Magnetická hysterézní křivka feromagnetického materiálu [42].

Významnými body na této křivce jsou: magnetizace v nasycení (M_s), zbytková (remanentní) magnetizace (M_r) a koercitivní pole (H_c). Pokud dochází k magnetizaci dosud nemagnetovaného feromagnetika, probíhá závislost po křivce tzv. prvotní magnetizace (1). Magnetická susceptibilita feromagnetika, která je dána směrnici ke křivce (1) je proměnná. V bodě (A) nastává stav nasycení – to znamená, že při zvyšování intenzity vnějšího magnetického pole nenarůstá magnetizace materiálu, jelikož jsou již všechny magnetické domény orientovány ve směru vnějšího magnetického pole. Tento bod je označován jako magnetizace v nasycení (M_s). Pokud se bude od tohoto bodu intenzita vnějšího magnetického pole snižovat, magnetizace bude kvůli zpoždování klesat po křivce (2). Bod (R) popisuje stav, kdy je hodnota vnějšího magnetického pole nulová, nicméně látka si drží tzv. remanentní magnetizaci (M_r). Aby mohla M_r klesnout na nulu, je zapotřebí změnit směr intenzity magnetického pole, aby pak látka dosáhla hodnoty H_c . Vzorek je tímto demagnetován. Intenzita magnetického pole v opačném směru, která způsobila celkovou demagnetizaci materiálu, se nazývá koercitivní intenzita (H_c), nebo také koercitivní pole. Pokud se dále zvyšuje intenzita vnějšího magnetického pole s opačnou orientací, nastává přemagnetování feromagnetika. v bodě A' nastává nasycení v opačné orientaci (bod A' je symetrický vůči bodu A). Při snižování intenzity magnetického pole opět dochází ke změně magnetizace, tentokrát podle křivky (3). Plocha uzavřené hysterezní smyčky je číselně rovna energii spotřebované na jeden magnetizační oběh v objemové jednotce feromagnetika. Tato energie je přeměněna na teplo [42].

Závislost látkového prostředí na magnetickém poli je popsána obecně vektorem magnetizace \vec{M} , který je funkcí intenzity působícího magnetického pole \vec{H} , teploty T a času t . z Lorentzovy mikroskopické teorie elektromagnetického pole má vektor magnetizace význam střední makroskopické hustoty magnetického dipólového momentu. Materiály lze dle jejich chování v magnetickém poli dělit na tři typy: diamagnetické, paramagnetické a feromagnetické materiály. Pro popis chování materiálu v magnetickém poli je zavedena magnetizace \vec{M} , která představuje součet všech magnetických momentů všech přítomných atomů připadající na objem materiálu V [42]:

$$\vec{M} = \frac{\sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i}{V}, \quad (2)$$

kde index i označuje sčítání přes všechny momenty v látce.

Mírou odezvy materiálu na magnetické pole je magnetická susceptibilita χ_m , zavedená,

$$\vec{M} = \chi_m \cdot \vec{H} \quad (3)$$

kde magnetizace i intenzita magnetického pole \vec{H} jsou dosazeny ve stejných jednotkách (v SI soustavě se udávají v $A \cdot m^{-1}$). Magnetická susceptibilita je bezrozměrná veličina.

Podle hodnoty magnetické susceptibility lze rozdělit materiály na:

- diamagnetické: $-1 < \chi_m < 0$,
- paramagnetické: $0 < \chi_m \ll 1$ a
- feromagnetické: $\chi_m \gg 1$.

Před měřením magnetických vlastností byly vzorky zváženy na analytických vahách Sartorius LE225D a jejich hmotnost byla následně využita pro přepočet magnetického momentu na 1 g.

Vibrační magnetometr EZ9 VSM firmy MicroSense je široce používaným experimentálním zařízením ke stanovení magnetických vlastností nejrůznějších typů materiálů. Tato experimentální technika je založena na principu, kdy vibrující vzorek umístěný do externího magnetického pole generovaného elektromagnetem indukuje napětí, které je snímáno detekčními cívkami a jehož velikost je přímo úměrná magnetickému momentu m , respektive magnetizaci M , měřeného vzorku. Vykreslení magnetického momentu jako funkce magnetického pole tvoří základní charakteristiky zkoumaného magnetického materiálu. Pro měření vzorků bylo nastaveno na měřicím přístroji VSM maximální magnetické pole $20\,000\text{ Oe} = 2\text{ T}$. Měření probíhalo při teplotě 20°C . Jednotlivé parametry a kroky měření jsou vypsány v Tabulce 9.

Hysterezní křivka magnetického materiálu je uzavřená křivka, která vyjadřuje závislost magnetizace M na intenzitě magnetického pole H při změně intenzity magnetického pole od $-H_S$ do $+H_S$. Prakticky se tedy jedná o vliv vnějšího magnetického pole na magnetické vlastnosti zkoumaného materiálu [42].

Mezi nejdůležitější hodnoty magnetické hysterezní křivky patří M_{20} (magnetizace při intenzitě magnetického pole $20\,000\text{ Oe}$; jednotka $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$), M_r ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$), H_c (Oe). Pro převod jednotek ze soustavy CGS do soustavy SI se využívají následující vztahy:

$$1\text{ Oe (Oersted)} = \frac{1000}{4\pi} \cong 79,577 \frac{\text{A}}{\text{m}}, \quad (4)$$

$$10 \text{ Oe} = 1 \text{ mT}, \quad (5)$$

$$1 \frac{\text{emu}}{\text{g}} = 1 \frac{\text{Am}^2}{\text{kg}}. \quad (6)$$

Tabulka 9: Parametry nastavení magnetického pole při měření a krok měření.

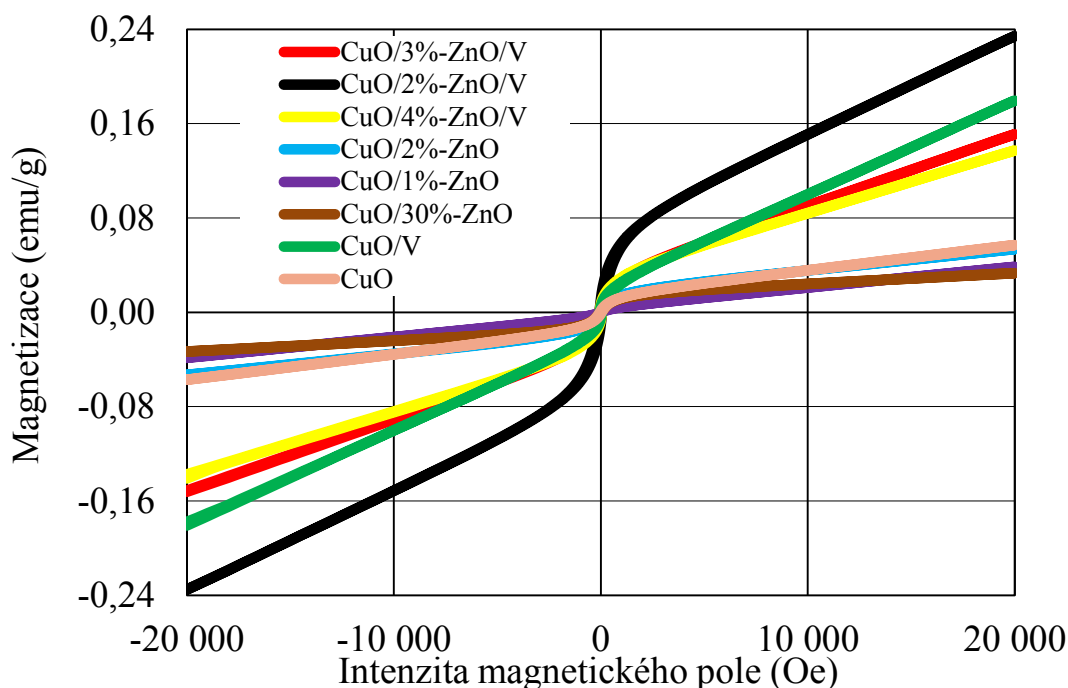
Parametry nastavení magnetického pole (Oe)		Krok měření (Oe)
od	do	
- 20 000	- 2 000	500
- 2 000	2 000	20
2 000	20 000	500

Nejdříve byl měřen magnetický moment vzorku se skleněným držákem, od tohoto magnetického momentu byl odečten magnetický moment držáku a výsledný magnetický moment byl normován hmotností vzorku.

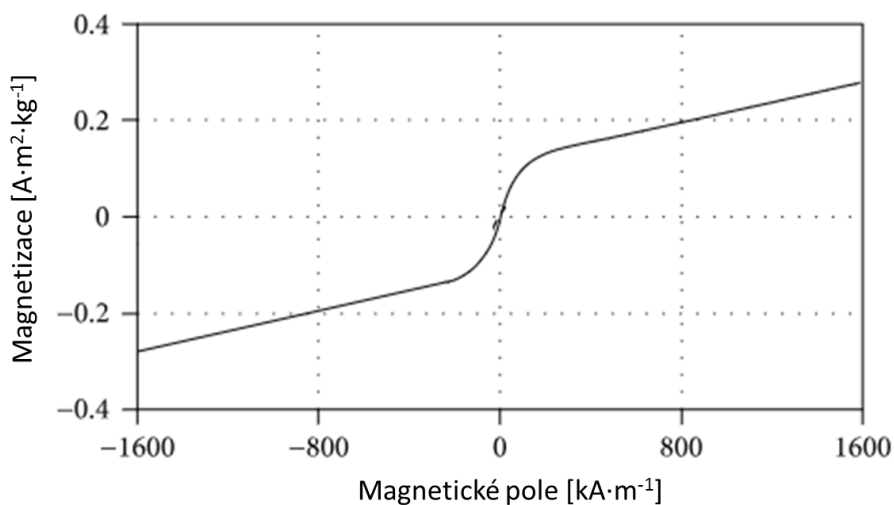
Tabulka 10: Hlavní magnetické hodnoty z VSM magnetizačních křivek nanoplniv.

Vzorek	M_{20} (emu/g) magnetizace při mag. poli 20 000 Oe	H_c (Oe) koercitivní pole	M_r (emu/g) remanentní magnetizace
CuO/3%-ZnO/V	0,15097	79,71636	0,00599
CuO/2%-ZnO/V	0,23420	59,87666	0,01031
CuO/4%-ZnO/V	0,13720	69,83765	0,00686
CuO/2%-ZnO	0,05352	52,35270	0,00175
CuO/1%-ZnO	0,03853	49,78640	0,00044
CuO/30%-ZnO	0,03314	48,86240	0,00145
CuO/V	0,17953	55,42328	0,00491
CuO	0,05699	47,13548	0,00133

Všechny vzorky prášků nebyly při intenzitě magnetického pole 20 000 Oe zcela nasyceny. Prášky ukazují magnetickou reverzaci při nižších magnetických polích a vykazují koercitivní pole v rozmezí od 40 do 80 Oe.



Obr. 33: Magnetické hysterezní křivky připravených práškových vzorků.



Obr. 34: Magnetická hysterezní křivka vermikulitu (původ: Brazílie) [43].

Při srovnání magnetických vlastností vzorků s obsahem a bez obsahu vermikulitu (Obr. 33), (Tabulka 10) bylo zjištěno, že nejvyšší magnetickou odezvu vykazovaly vzorky CuO/ZnO/V a CuO/V, které obsahují vermikulit. Velikost magnetické odezvy u těchto vzorků odpovídá velikosti magnetické odezvy vermikulitu (Obr. 34) [43]. Menší příspěvky k velikosti magnetizace mají CuO a ZnO. Nejvyšší magnetická odezva byla detekována pro

vzorek CuO/2%-ZnO/V s magnetizací $M_{20} = 0,23420$ emu/g, tento vzorek také vykazoval největší remanentní magnetizaci 0,01031 emu/g. Nejnižší hodnotu magnetizace M_{20} vykazoval vzorek CuO/30%-ZnO (0,03314 emu/g). Z hysterezních křivek lze vyčíst, že všechny práškové vzorky se při malých intenzitách magnetického pole chovají jako feromagnetika, nicméně při rostoucí intenzitě magnetického pole se projevuje jejich paramagnetické chování.

2.2.8 Testy lipotoxicity nanoplniv

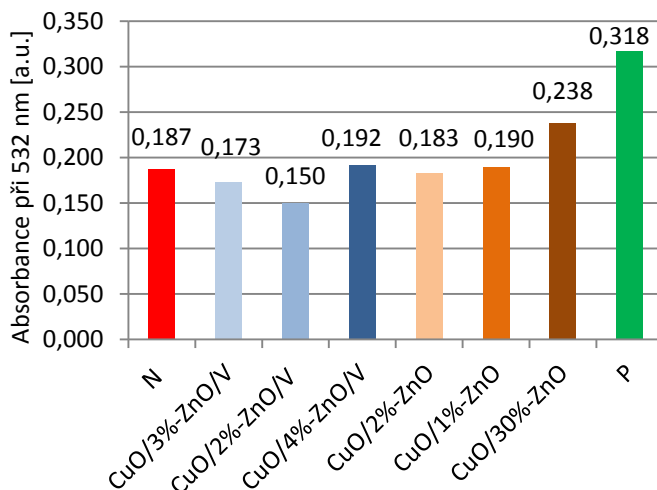
Stanovení lipotoxicity je založeno na posuzování schopnosti připravených vzorků indukovat oxidativní stres cestou peroxidace lipidů, které jsou stavebními jednotkami buněčné membrány a jejich poškození může vést k narušení integrity membrány až k rozpadu buněk [44].

Každý vzorek byl měřen v tripletech, aby byla zajištěna minimální odchylka měření. K měření byly použity dvě kontroly. Jako negativní kontrola (N) sloužila disperze kyseliny linolové bez přídavku jakéhokoli vzorku. Pozitivní kontrolou (P) byla disperze kyseliny linolové s přídavkem oxidu titaničitého TiO_2 (Sigma Aldrich, $M = 78,98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), jelikož právě TiO_2 je znám pro svou vysokou schopnost indukovat peroxidaci lipidů v nebuněčném prostředí [44, 45].

Ve všech případech bylo naváženo 10 mg vzorku do zkumavek. Poté byly přidány 3 ml pufrované (0,01 M fosfátový pufr, pH 7,4) micelární disperze kys. linolové (0,001 M), která obsahovala 2,5 hm% ethanolu. Obsah zkumavek pak byl zvortexován za účelem dokonalého promíchání a ponechán v inkubátoru po 72 h, kde byly vystaveny kontinuálnímu míchání (200 ot./min) a osvitu lampou (žárovka ReptiGlo 5.0 Compact, 26 W). Po uplynutí inkubace bylo do všech zkumavek připipetováno 0,1 ml butylhydroxytoluenu (0,2 hm%), který zastavil reakci. Každý roztok byl poté opět promíchán a bylo odebráno 1,5 ml do Eppendorfových zkumavek, které byly odstředovány 30 minut při 12000 ot./min v odstředivce (MIKRO 120, Hettrich Zentrifugen). 1 ml roztoku byl následně odebrán do skleněných zkumavek – do každé z nich byly přidány 2 ml roztoku kyseliny thiobarbiturové (0,034 M) rozpuštěné ve směsi HCl (0,25 M) a kyseliny trichloroctové (0,92 M). Zkumavky pak byly zahřívány po dobu 30 minut na teplotu 90 – 100 °C (míchačka s termostatem IKA C-MAG HS7, digitální teploměr IKA ETS-D5). U takto zahříváných roztoků došlo při zahřívání ke vzniku růžového zbarvení, což dokládalo vznik komplexu malondialdehyd – kyselina thiobarbiturová. K ochlazeným roztokům byly poté vždy přidány 3 ml butan-1-olu. Suspenze pak byly

vortexovány pro extrakci růžového komplexu z vodné do organické fáze. Poté byla odebrána organická fáze, která byla analyzována ve spektrofotometru (CINTRA 303) při vlnové délce 532 nm [44].

Z Obr. 35 je zřejmé, že většina připravených vzorků nevykazuje schopnost indukovat peroxidaci lipidů. V porovnání s negativní kontrolou (suspenze kyseliny linolové bez přídavku TiO_2) se jako toxický jeví vzorek $\text{CuO}/30\%\text{-ZnO}$. U všech ostatních vzorků je patrná souvislost mezi podílem ZnO ve vzorku a výslednou schopností lipoperoxidace. Obecně lze říci, že s rostoucím množstvím nanočástic ZnO roste i míra lipotoxicity. Schopnost lipoperoxidace však je nižší u nanoplňiv s vermikulitem (V).



Obr. 35: Absorbance roztoků při použití jednotlivých nanoplňiv.

Na základě těchto pozorování lze říci, že CuO není zodpovědný za toxické chování nanokompozitů, jelikož toxický potenciál je dán především nanočásticemi ZnO . S výjimkou výše zmíněného $\text{CuO}/30\%\text{-ZnO}$ však žádný ze vzorků nevykazuje toxické chování.

2.3 Charakterizace PVDF nanokompozitních filmů

2.3.1 RTG difrakční analýza PVDF nanokompozitních filmů

Difrakční záznamy PVDF nanokompozitních materiálů jsou uvedeny na Obr. 36 a Obr. 37. Zde je patrná přítomnost PVDF, který je charakterizován píky v rozsahu $17 - 27^\circ$ 2θ . Jednotlivé píky PVDF popisují formu, jež byla připravena. Několik studií [46, 47, 48] se

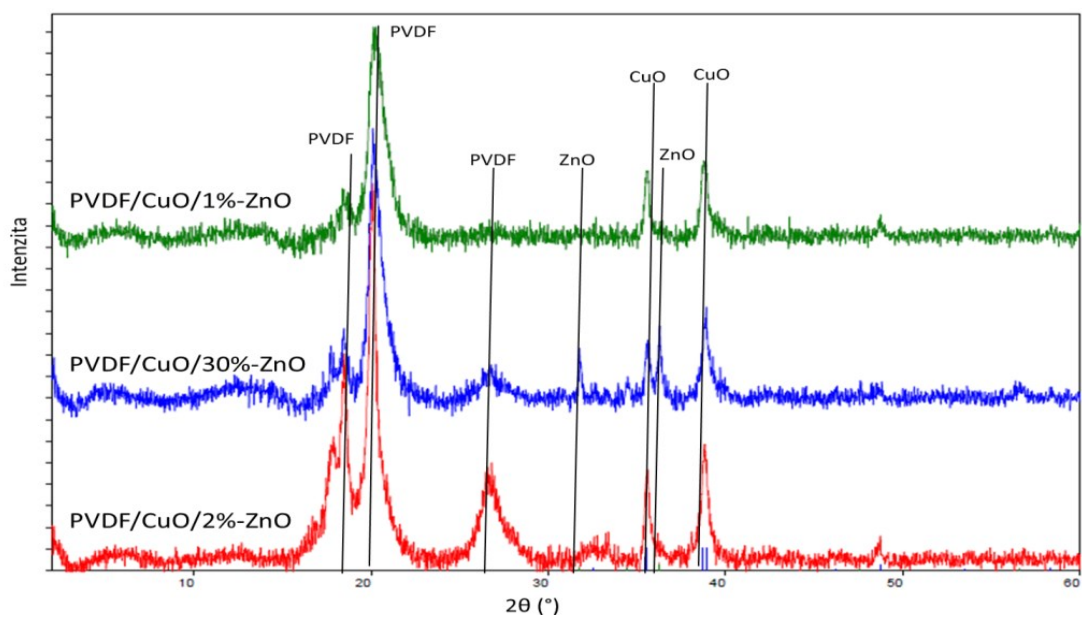
zabývá určením PVDF fází pomocí RTG difrakčních záznamů. Bylo vypořádováno, že každá fáze má charakteristický úhel 2θ (Tabulka 11).

V difrakčních záznamech vzorků PVDF/CuO/ZnO (Obr. 36) jsou PVDF píky na pozicích přibližně $17,7^\circ$, $18,4^\circ$, 20° a $26,5^\circ$, což značí přítomnost α -PVDF a γ -PVDF. Přítomnost těchto fází je dána teplotou sušení PVDF nanokompozitů. Při teplotě do 70°C je dominantní fází β -PVDF, zatímco při teplotě nad 110°C je majoritní fází α -PVDF [47]. Ostatní výrazné píky ve vzorcích PVDF/CuO/2%-ZnO a PVDF/CuO/1%-ZnO popisují přítomnost CuO, zatímco ve vzorku PVDF/CuO/30%-ZnO lze z pozic příslušných píků ($31,75^\circ$, $36,28^\circ$ 2θ) odvodit přítomnost ZnO.

Tabulka 11: Fáze PVDF podle pozice píku v XRD záznamu [46-48].

Fáze PVDF	2θ [$^\circ$]
α	17,6
α	18,4
α	19,9
γ	20,3
β	20,9
γ	26,9

Scherrerovou rovnicí bylo vypočteno, že velikost krystalitů PVDF se mění společně s formou PVDF. Velikost α -PVDF krystalitů byla ve vzorku PVDF/CuO/2%-ZnO přibližně 12 nm, resp. 19,5 nm, zatímco ve vzorku PVDF/CuO/30%-ZnO vzrostla na 17 nm, resp. 24 nm (ve vzorku PVDF/CuO/1%-ZnO nebyla jejich přítomnost stanovena v dostatečné míře pro výpočet krystalitů). γ -PVDF krystality dosahovaly velikosti až 15 nm (PVDF/CuO/2%-ZnO), v ostatních vzorcích se však pohybovaly okolo 7 nm. Krystality CuO nepřesáhly v žádném vzorku velikost 30 nm, oproti tomu velikost ZnO se pohybovala v rozmezí 40 – 110 nm. V Tabulce 12 jsou vypočteny veškeré hodnoty velikosti krystalitů.

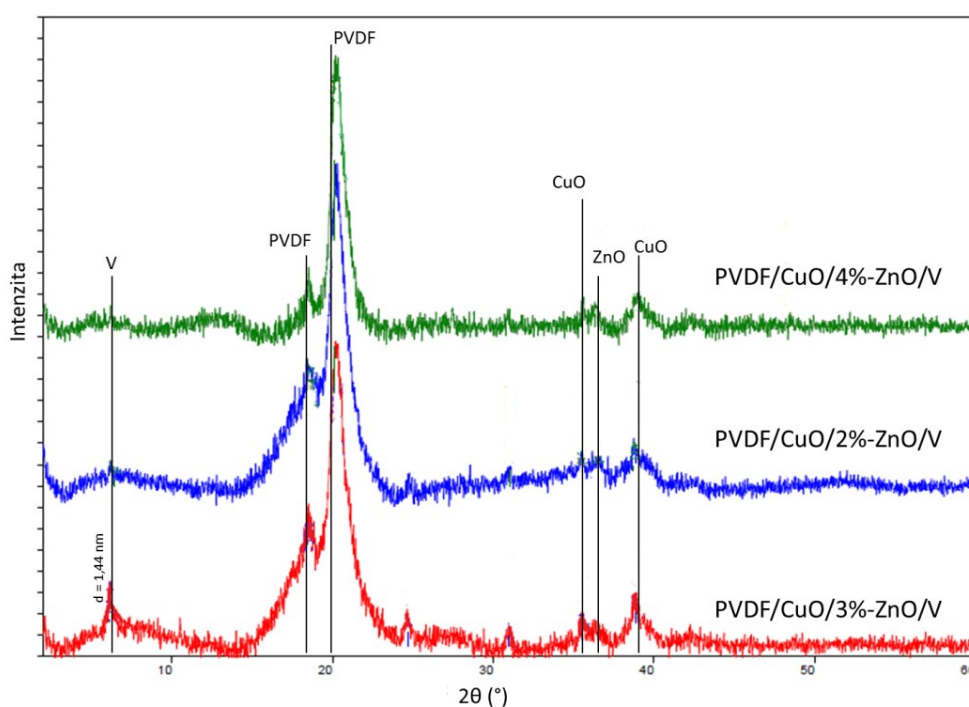


Obr. 36: RTG difrakční záznamy PVDF nanokompozitních filmů.

Tabulka 12: Vypočtené velikosti krystalitů nankompozitu PVDF/CuO/ZnO.

Nanokompozit	Fáze	2θ [°]	FWHM [°]	L _c [nm]
PVDF/CuO/2%-ZnO	PVDF	17,78	0,65	12,24
	PVDF	18,43	0,41	19,42
	PVDF	20,02	0,51	15,62
	PVDF	26,61	1,59	5,07
	CuO	35,52	0,31	26,36
	CuO	38,82	0,40	20,83
PVDF/CuO/1%-ZnO	PVDF	20,10	1,11	7,19
	CuO	35,55	0,28	29,26
	CuO	38,77	0,43	19,37
	CuO	48,67	0,32	26,95
PVDF/CuO/30%-ZnO	PVDF	17,67	0,46	17,29
	PVDF	18,45	0,33	24,13
	PVDF	20,02	1,11	7,19
	PVDF	26,55	1,40	5,77
	ZnO	31,75	0,07	111,92
	CuO	35,57	0,28	29,47
	ZnO	36,28	0,20	41,35
	CuO	38,88	0,49	17,01

Difrakční záznamy na Obr. 37 popisující nanokompozit PVDF/CuO/ZnO/V zřetelně dokazují jak přítomnost vermikulitové fáze, tak přítomnost α -PVDF ($18,5^\circ 2\theta$) a γ -PVDF ($20,1^\circ 2\theta$). Vermikulitový pík se nachází v oblasti okolo $6^\circ 2\theta$. α -PVDF krystality dosahují velikosti přibližně 5 nm, zatímco γ -PVDF krystality mají okolo 7 nm. Krystality CuO dle výpočtů ze Scherrerovy rovnice dosahují velikosti 4 – 103 nm. Velikost krystalitů ZnO je v tomto případě 57 nm. Všechny tyto údaje jsou však zkresleny relativně velkou pološírkou a nejsou tak důvěryhodné jako výsledky z jiných XRD záznamů. Tabulka 13 obsahuje vypočtené hodnoty velikosti krystalitů polymerního nanokompozitu.



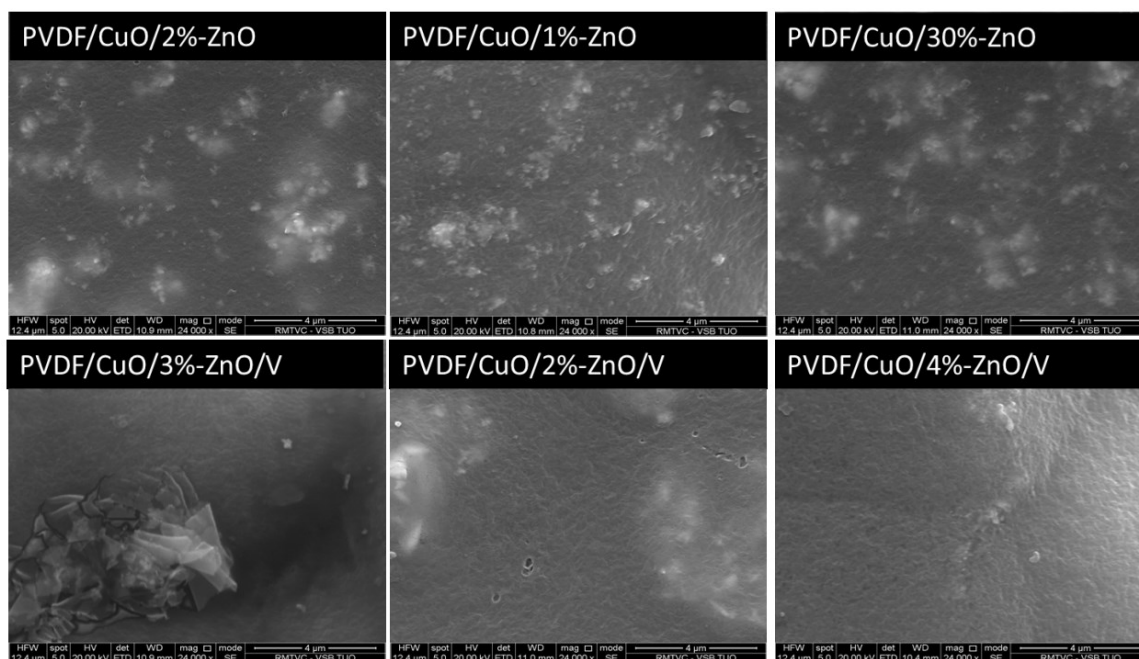
Obr. 37: RTG difrakční záznamy polymerních nanokompozitů PVDF/CuO/ZnO/V.

Tabulka 13: Vypočtené velikosti krystalitů nanokompozitů PVDF/CuO/ZnO/V.

Nanokompozit	Fáze	2 θ [°]	FWHM [°]	L _c [nm]
PVDF/CuO/3%-ZnO/V	PVDF	18,47	1,55	5,13
	PVDF	20,23	1,55	5,15
	CuO	35,56	2,20	3,75
	CuO	38,84	1,55	5,38
PVDF/CuO/2%-ZnO/V	PVDF	18,68	3,42	2,33
	PVDF	20,09	1,29	6,19
	ZnO	36,47	1,70	4,87
	CuO	38,75	1,41	5,91
PVDF/CuO/4%-ZnO/V	PVDF	20,09	1,06	7,53
	CuO	35,57	0,08	103,16
	ZnO	36,31	0,14	57,43
	CuO	38,85	1,08	7,72

2.3.2 Charakterizace PVDF nanokompozitů pomocí SEM

Při přípravě PVDF nanokompozitních filmů došlo k relativně homogenní distribuci nanoplňiv v matrici, přičemž filmy nebyly tvořeny okem pozorovatelnými defekty. Při detailním studiu povrchové struktury pomocí SEM (viz Obr. 38) byly u vzorku PVDF/CuO/2%-ZnO/V pozorovány póry o průměrné velikosti 70 nm, které se vyskytovaly na okrajích filmů. Na povrchu filmu PVDF/CuO/3%-ZnO/V je zaznamenána nehomogenita ve formě shluku vermikulitových částic (destiček). U vzorku PVDF/CuO/4%-ZnO/V byla zaznamenána tendence tvorby sferulitů, která je typická pro PVDF strukturu. V PVDF filmech s vermikulitem jsou vermikulitové částice homogenně rozdispergovány v matrici, povrch je hladký a s rostoucím hm% ZnO ve struktuře dochází ke zdrsnění povrchu. Nanokompozitní částice CuO/ZnO nemají tendenci vytvářet vzájemně aglomeráty, ale reagují s PVDF matricí a na povrchu jsou patrné krystaly, popř. kokrystaly těchto materiálů.



Obr. 38: SEM snímky PVDF nanokompozitních filmů.

2.3.3 Měření tloušťky PVDF nanokompozitních filmů

Připravené filmy byly podrobeny měření tloušťky digitálním mikrometrem In Size (série 3101, rozlišení 0,001 mm, přesnost 0,002 mm). Z výsledků (Tabulka 14) je patrné, že přítomností vermikulitu dochází k nárůstu tloušťky PVDF filmů. Tloušťka čistého PVDF filmu je $37,6 \pm 3,1 \mu\text{m}$. Implementace nanokompozitních částic obecně způsobila nárůst tloušťky, který závisel na množství přidaného plniva a ploše Petriho misky, na níž byly PVDF filmy sušeny. U PVDF nanokompozitních filmů došlo k nárůstu tloušťky filmů. Filmy s nanoplnivem bez přítomnosti vermikulitu měly v průměru $60 \mu\text{m}$, přičemž bylo zjištěno, že s rostoucím podílem ZnO nanočástic stoupá i tloušťka těchto filmů. V případě nanočástic s vermikulitem (V) se průměrná tloušťka filmů pohybovala v širším rozmezí $58 - 79 \mu\text{m}$, přesto však bylo možné pozorovat stejný vliv ZnO jako v předchozím případě.

Tabulka 14: Tloušťky jednotlivých filmů naměřené digitálním mikrometrem.

Název filmu	Tloušťka PVDF filmu
CuO/3%-ZnO/V	$73,9 \pm 6,3 \text{ } \mu\text{m}$
CuO/2%-ZnO/V	$58,6 \pm 3,8 \text{ } \mu\text{m}$
CuO/4%-ZnO/V	$79,7 \pm 8,9 \text{ } \mu\text{m}$
CuO/2%-ZnO	$59,4 \pm 11,0 \text{ } \mu\text{m}$
CuO/1%-ZnO	$60,6 \pm 11,6 \text{ } \mu\text{m}$
CuO/30%-ZnO	$67,7 \pm 11,8 \text{ } \mu\text{m}$
CuO/V	$64,3 \pm 5,9 \text{ } \mu\text{m}$
CuO	$55,1 \pm 4,7 \text{ } \mu\text{m}$
PVDF	$37,6 \pm 3,1 \text{ } \mu\text{m}$

2.3.4 Měření úhlu smáčivosti PVDF nanokompozitních filmů

Smáčivost popisuje jevy na rozhraní kapaliny a pevné látky. Obecně lze říci, že je závislá na vlastnostech kapaliny i smáčivého povrchu. Smáčivé tekutiny při kontaktu se smáčivou stěnou svůj povrch zvětšují, nesmáčivé jej naopak zmenšují. Ideálně smáčivá kapalina se roztéká po celém povrchu, zatímco ideálně nesmáčivá kapalina tvoří kuličky, které se pohybují po povrchu. Jedním z parametrů stanovení smáčivosti je povrchová adheze. Jedná se o vektor, který je rovnoběžný s rovinou styku kapaliny a stěny. V případě smáčivých kapalin míří vně kapaliny, zatímco u nesmáčivých dovnitř. Adheze určuje tvar styku mezi stěnou a kapalinou. Pokud je úhel styku (krajový úhel) tupý, jedná se o nesmáčivou kapalinu, v případě ostrého úhlu je řeč o smáčivé kapalině [49].

Metody měření smáčivosti se dělí na přímé a nepřímé. Mezi přímé metody patří metoda nakloněné desky, kdy je deska zkoumaného materiálu ponořena do kapaliny a nakláněna tak dlouho, dokud není povrch kapaliny na jedné straně rovný vůči rozhraní mezi deskou a kapalinou. Přímou metodou je také technika spočívající v měření na přisedlé kapce, popř. přilínající bublině. Zde je k analýze použit mikroskop s goniometrickým okulárem, čímž je umožněno vyčtení smáčivého úhlu přímo ze snímku kapky. Nepřímé techniky zahrnují Wilhelmyho metodu vyvažovací destičky, která je založena na měření hmotnostní změny způsobené kapalinou vzlínající po povrchu desky, a také metodu určení úhlu smáčivosti z průměru podstavy a výšky sférické kapky, kdy lze stanovit smáčivý úhel pomocí základny a výšky kapky [50].

Smáčivost připravených filmů byla popsána na dvou případech – při kontaktu s vodou (povrchové napětí $\sigma = 72,8 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ při 25 °C [51]) a glycerolem (povrchové napětí $\sigma = 64 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ při 25 °C [51]), kdy na vzorek bylo nakápnuto 0,1 ml tekutiny. Pro měření bylo využito kamery od firmy Fagron a.s., Olomouc fokusované na plochu s kapkou tekutiny. Podmínky při měření byly následující: teplota vzduchu: 22 °C, tlak vzduchu: 995 hPa. V Tabulce 15 jsou zaznamenány úhly smáčivosti pro jednotlivé PVDF nanokompozitní filmy měřené vyhodnocovacím softwarem Pixel Fox. Odchylka naměřených hodnot je $\pm 3^\circ$.

Tabulka 15: Úhly smáčivosti připravených PVDF filmů.

Plnivo	Úhel α [°] voda	Úhel α [°] glycerol
CuO/3%-ZnO/V	73	62
CuO/2%-ZnO/V	74	67
CuO/4%-ZnO/V	77	75
CuO/2%-ZnO	75	77
CuO/1%-ZnO	85	66
CuO/30%-ZnO	71	69
CuO/V	70	67
CuO	68	64
PVDF	65	70

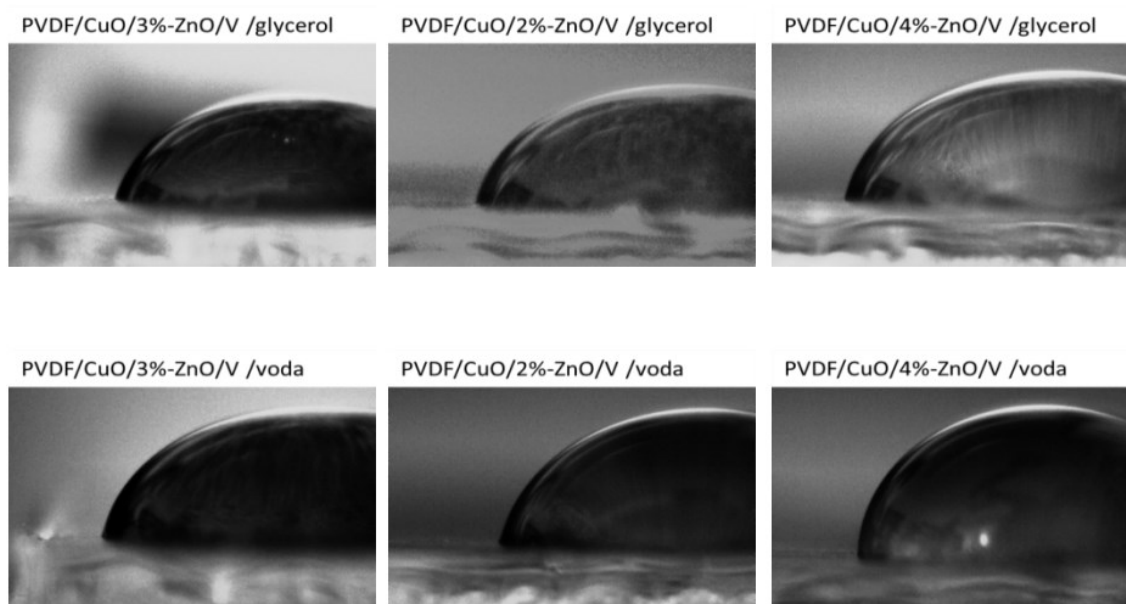
Z Tabulky 15 lze vyvodit závislost smáčivého úhlu rozhraní povrch/voda. Při přidání nanoplniva do polymerní matrice stoupá smáčivý úhel PVDF nanokompozitu. Přidáním nanočástic CuO, resp. CuO/V došlo k mírnému nárůstu o 3°, resp. 5°. V případě využití nanoplniva na bázi CuO/ZnO a CuO/ZnO/V smáčivý úhel opět vzrostl, tentokrát k hodnotám okolo 75° (výjimkou je CuO/1%-ZnO – 85°).

Při kontaktu PVDF nanokompozitních materiálů s glycerolem nedocházelo k výraznému nárůstu smáčivého úhlu. V některých případech naopak smáčivý úhel klesal ze 70° (hodnota pro kontakt s čistým PVDF) na hodnoty okolo 65°. Nejnižší smáčivý úhel byl změřen u nanokompozitního filmu PVDF/CuO/3%-ZnO/V – 62°.

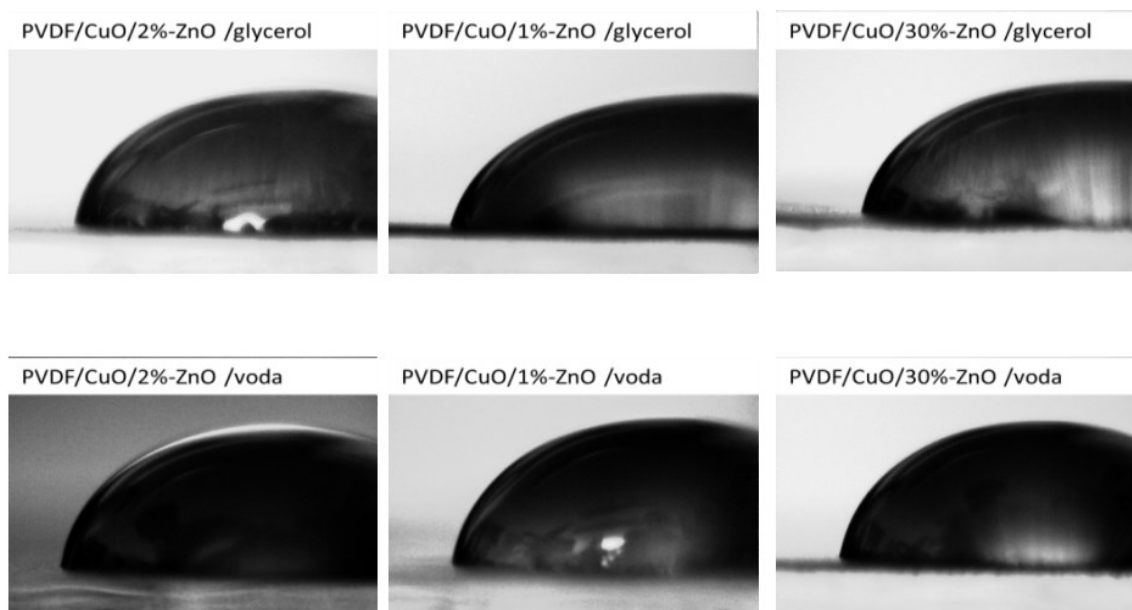
Ve všech případech byla zachována hydrofilní povaha PVDF filmů. Za účelem dosažení hydrofobního charakteru by bylo vhodné zjistit minimální koncentraci nanoplniva pro vznik

hydrofobních filmů. Dále je také možné přezkoumat smáčivý úhel jiných kapalin, jelikož povrchová napětí vody i glycerolu jsou podobná.

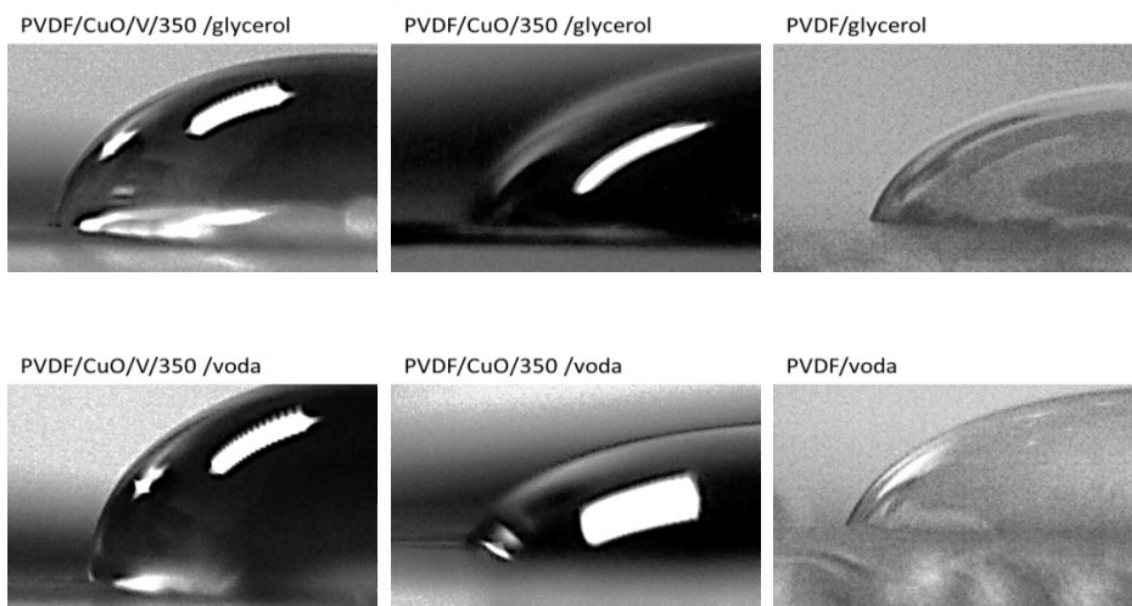
Naměřené hodnoty jsou ovlivněny několika parametry, zejména drsností polymerních nanokompozitů, chybou lidského oka a dále také teplotou a tlakem. Na následujících snímcích je možno vidět rozhraní vody/glycerolu s PVDF nanokompozitním filmem (Obr. 39, 40, 41).



Obr. 39: Snímky rozhraní PVDF/CuO/ZnO/V s vodou a glycerolem.



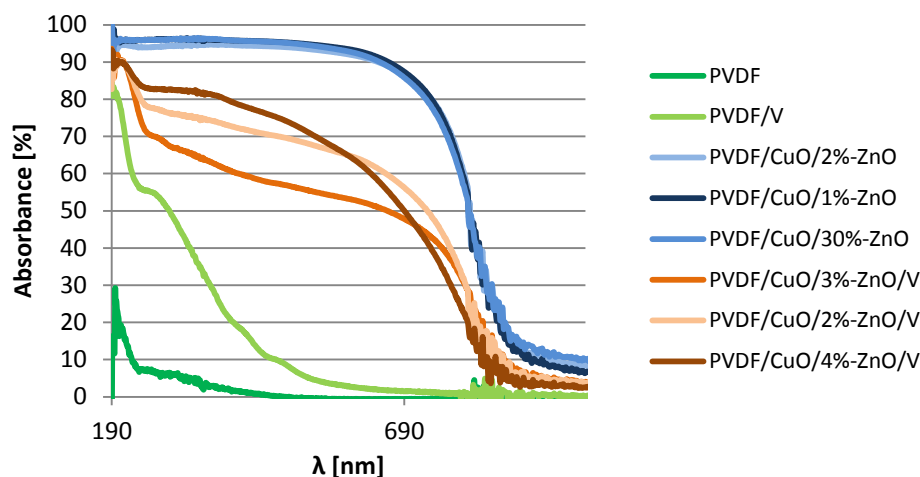
Obr. 40: Snímky rozhraní PVDF/CuO/ZnO s vodou a glycerolem.



Obr. 41: Snímky rozhraní PVDF filmů s vodou a glycerolem.

2.3.5 UV-VIS absorpční spektra PVDF nanokompozitních filmů.

UV-VIS spektrometrie byla využita i pro měření PVDF nanokompozitních materiálů/filmů. Ve spektrech si lze povšimnout vysoké absorpce polymerních nanokompozitů PVDF/CuO/ZnO jak ve viditelném, tak v UV spektru (Obr. 42). Oproti tomu čistý PVDF neabsorbuje ve viditelném spektru vůbec a v UV oblasti pouze minimálně, jelikož dochází k absorpci vlnové délky okolo 200 nm. Přidáním vermikulitu do PVDF dochází ke zvýšení absorpce především v UV spektru, v němž absorpce roste až 80 % při záření o vlnové délce 200 nm. Implementací nanoplniva na bázi CuO/ZnO/V dochází ke zvýšení absorpce napříč celým spektrem, ve srovnání se vzorky bez vermikulitové matrice jsou však tyto hodnoty nižší. Ve spektrech s nanoplnivy CuO/ZnO a CuO/ZnO/V je absence výraznějšího píku, který by poukazoval na přítomnost zakázaného pásu.

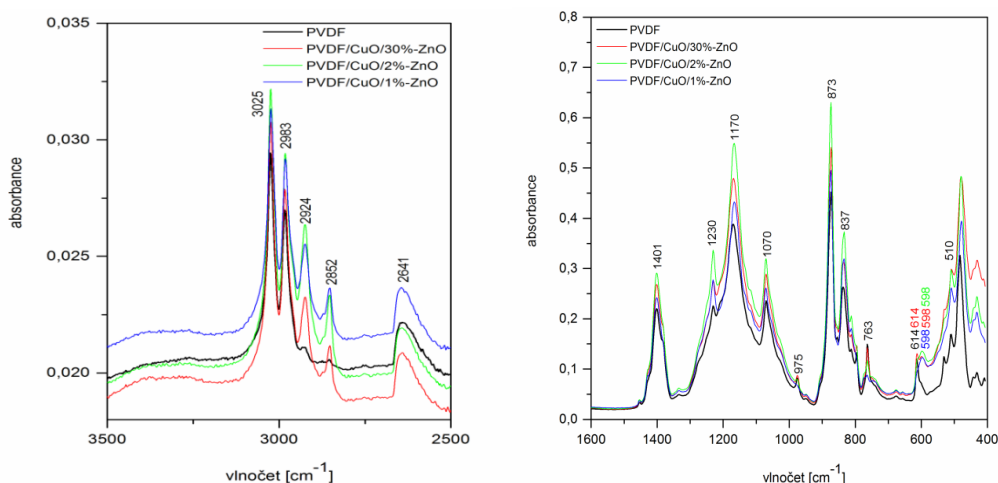


Obr. 42: UV-VIS absorpční spektra PVDF nanokompozitních materiálů/filmů.

Připravené PVDF nanokompozitní materiály byly podrobeny testům fotokatalytické aktivity při degradaci Acid Orange 7, avšak jejich fotokatalytické chování nebylo prokázáno ani při ozáření lampou s $\lambda = 254$ nm.

2.3.6 Infračervená spektroskopie Fourierovou transformací

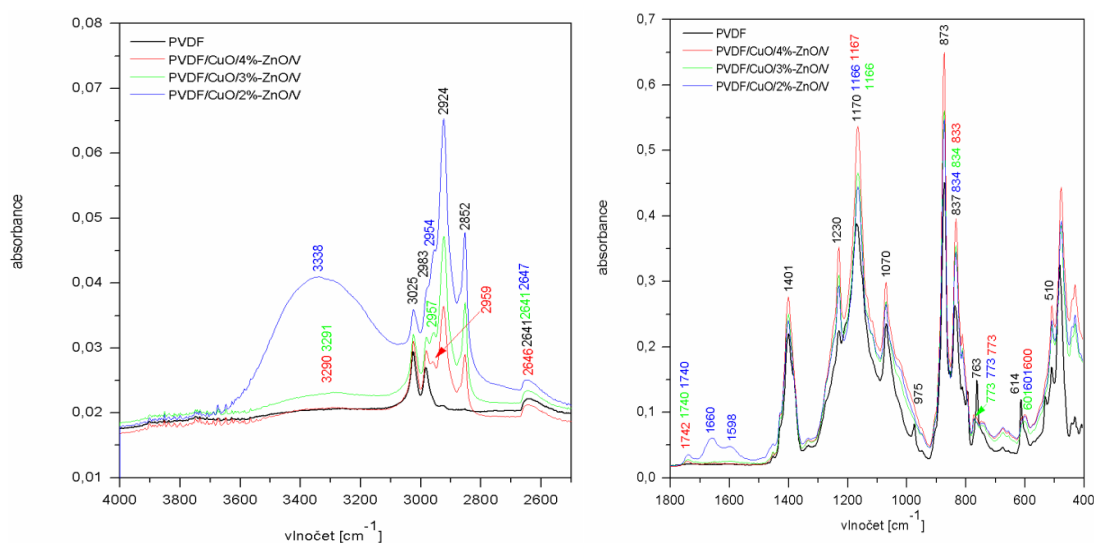
PVDF polymerní nanokompozity byly měřeny ATR technikou na jednodrazovém diamantovém krystalu na FTIR spektrometru Nicolet iS50. Vzorky byly při měření pevně přitlačeny na ATR krystal pomocí přitlačného zařízení. Parametry měření byly následující: spektrální rozsah: $4000 - 400$ cm^{-1} ; spektrální rozlišení 4 cm^{-1} ; počet skenů 64.



Obr. 43: FTIR spektra nanokompozitů PVDF/CuO/ZnO.

K charakterizaci píků polymerních nanokompozitů na bázi PVDF byla použita literatura [7, 18, 39, 40, 41, 44, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58]. Obr. 43 obsahuje píky charakterizující

PVDF nanokompozitní materiál PVDF/CuO/ZnO. Píky popisující CuO (510 cm^{-1} a 598 cm^{-1}) byl popsán na základě předchozích FTIR spekter. Obecná přítomnost PVDF je prokázána píky na pozicích 763 cm^{-1} , 837 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} , 1401 cm^{-1} , 2983 cm^{-1} a 3025 cm^{-1} . Přítomnost α -PVDF je charakterizována píky 614 cm^{-1} a 975 cm^{-1} . Píky na pozicích 837 cm^{-1} a 1230 cm^{-1} popisují fázi γ -PVDF a pík 510 cm^{-1} poukazuje na přítomnost β -PVDF. Zároveň je ve FTIR spektrech dokázána přítomnost dimethylformamidu (DMF), který je určen píky 873 cm^{-1} , 2641 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} a 2924 cm^{-1} . DMF je zde přítomen z důvodu nedostatečného vysušení při polymeraci. Veškeré pozice píků jsou vypsány v Tabulce 16.



Obr. 44: FTIR spektra nanokompozitů PVDF/CuO/ZnO/V.

Tabulka 16: Pozice a popisy jednotlivých FTIR píků PVDF/CuO/ZnO.

Typ vibrace/deformace	PVDF	PVDF/CuO/ 2%-ZnO	PVDF/CuO/ 1%-ZnO	PVDF/CuO/ 30%-ZnO
	Pozice píku [cm^{-1}]			
CH ₂ asymetr. vib.	3025	3025	3025	3025
CH ₂ symetr. vib.	2983	2983	2983	2983
CH ₃ val. vib. (DMF)	2924	2924	2924	2924
CH ₃ val. vib. (DMF)	2852	2852	2852	2852
CH val. vib. (DMF)	2641	2641	2641	2641
CH ₂ deform. vib.	1401	1401	1401	1401
γ – PVDF	1230	1230	1230	1230
C-C valenční vib.	1170	1170	1170	1170
C-C asymetr. defor. vib.	1070	1070	1070	1070
α – PVDF	975	975	975	975
C-N valenční vibrace	873	873	873	873
γ - PVDF, C-F val. vib.	837	837	837	837
C-F deformační vib.	763	763	763	763
α – PVDF	614	614	614	614
Cu-O deformační vib.	-	598	598	598
β – PVDF, Cu-O def.	510	510	510	510

Na Obr. 44 se nachází FTIR spektra PVDF nanokompozitních materiálů s vermikulitem. Je zde patrná přítomnost veškerých dříve popsanych fází. CuO je charakterizován píky na pozicích 510 cm^{-1} a 598 cm^{-1} . Píky pro ZnO jsou rovněž viditelné (okolo 450 cm^{-1}), nicméně jejich přesná pozice není definována. Píky prokazující přítomnost vermikulitu se nachází na pozicích 1660 cm^{-1} a $3290 - 3338\text{ cm}^{-1}$ definujících OH skupinu. Přítomnost PVDF je charakterizována píky na pozicích $763 - 773\text{ cm}^{-1}$, $833 - 837\text{ cm}^{-1}$, 1070 cm^{-1} , $1166 - 1170\text{ cm}^{-1}$, 1401 cm^{-1} , $2954 - 2959\text{ cm}^{-1}$, 2983 cm^{-1} a 3025 cm^{-1} . Jednotlivé fáze PVDF jsou popsány pomocí následujících píků: α -PVDF – 614 cm^{-1} a 975 cm^{-1} , β -PVDF – 510 cm^{-1} , γ -PVDF – 837 cm^{-1} a 1230 cm^{-1} . Rovněž je zde prokázána přítomnost dimethylformamidu (DMF) skrze píky 873 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} , $2641 - 2647\text{ cm}^{-1}$, 2852 cm^{-1} a 2924 cm^{-1} . Veškeré hodnoty jsou shrnuty v Tabulce 17.

Tabulka 17: Pozice a popisy jednotlivých FTIR píků PVDF/CuO/ZnO/V.

Typ vibrace/deformace	PVDF	PVDF/CuO/ 3%-ZnO/V	PVDF/CuO/ 2%-ZnO/V	PVDF/CuO/ 4%-ZnO/V
	Pozice píku [cm^{-1}]			
O-H valenční vibrace	-	3291	3338	3290
CH ₂ asymetr. vib.	3025	3025	3025	3025
CH ₂ symetr. vib.	2983	2983	2983	2983
CH ₂ sym. val. vib.	-	2957	2954	2959
CH ₃ val. vib. (DMF)	2924	2924	2924	2924
CH ₃ val. vib. (DMF)	2852	2852	2852	2852
CH val. vib. (DMF)	2641	2641	2647	2646
C-H deformační vibrace	-	1740	1740	1742
O-H deformační vibrace	-	-	1660	-
C=O valenční vibrace	-	-	1598	-
CH ₂ deform. vib.	1401	1401	1401	1401
γ – PVDF	1230	1230	1230	1230
C-C valenční vib.	1170	1166	1166	1167
C-C asymetr. defor. vib.	1070	1070	1070	1070
α – PVDF	975	975	975	975
C-N valenční vibrace	873	873	873	873
γ - PVDF, C-F val. vib.	837	834	834	833
C-F deformační vibrace	763	773	773	773
α – PVDF	614	601	601	600
Cu-O – deformační vib.	-	598	598	598
β - PVDF, Cu-O def.	510	510	510	510

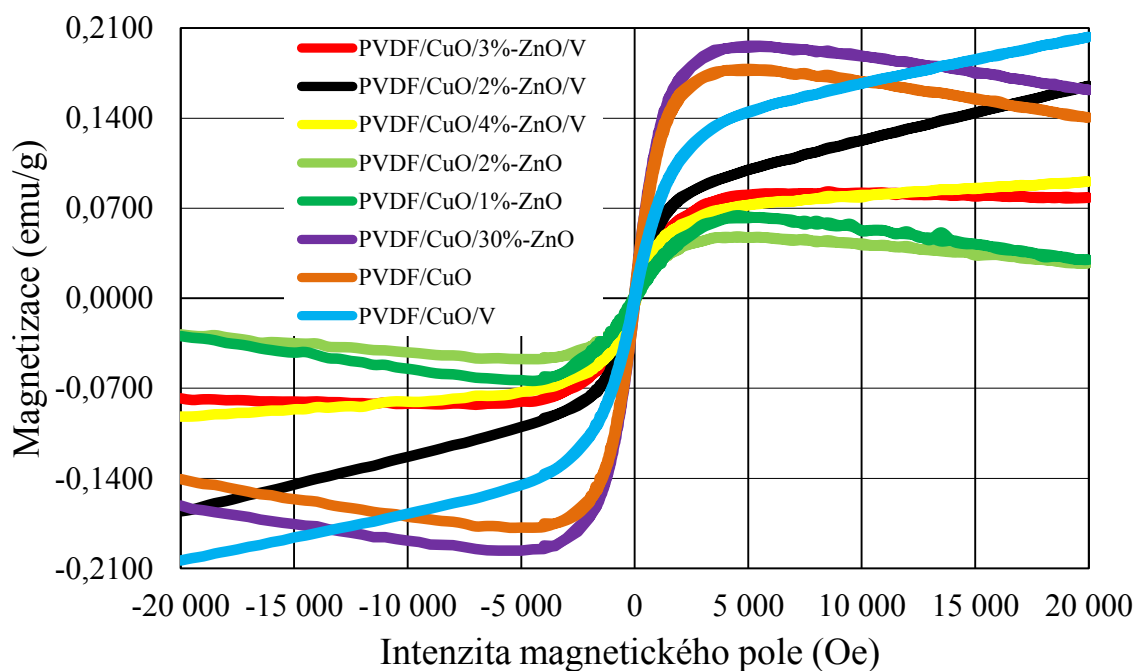
2.3.7 Vibrační vzorková magnetometrie PVDF nanokompozitů

Na Obr. 45 se nachází hysterezní křivky popisující PVDF nanokompozitní materiály. Všechny materiály se v rozsahu od -4000 do 4000 Oe chovají jako feromagnetika, přičemž magnetizace roste mnohem rychleji než v případě práškových vzorků. Při vyšších intenzitách se však ukazuje, že zatímco PVDF filmy s plnivem na bázi CuO/ZnO/V vykazují paramagnetické příspěvky, polymerní nanokompozity s CuO/ZnO jsou již magneticky

nasyceny. V Tabulce 18 jsou zaznamenány hlavní hodnoty charakterizující magnetické hysterezní křivky PVDF nanokompozitů.

Tabulka 18: Hlavní magnetické hodnoty z VSM magnetizačních křivek PVDF nanokompozitů.

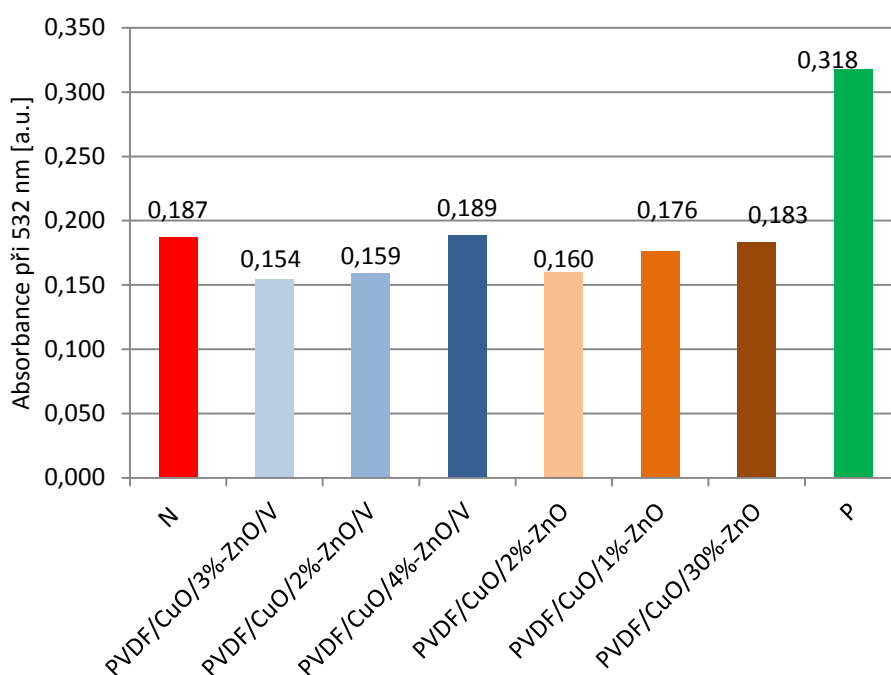
Vzorek	M_{20} (emu/g) magnetizace při mag. poli 20 000 Oe	H_c (Oe) koercitivní pole	M_r (emu/g) remanentní magnetizace
PVDF/CuO/3%-ZnO/V	0,07817	66,35480	0,00315
PVDF/CuO/2%-ZnO/V	0,16507	58,29680	0,00499
PVDF/CuO/4%-ZnO/V	0,09072	75,77620	0,00538
PVDF/CuO/2%-ZnO	0,02736	64,69120	0,00267
PVDF/CuO/1%-ZnO	0,02992	84,32650	0,00098
PVDF/CuO/30%-ZnO	0,16186	30,12480	0,00368



Obr. 45: Magnetické hysterezní křivky PVDF nanokompozitních materiálů.

2.3.8 Testy lipotoxicity PVDF nanokompozitů

Z Obr. 46 je patrné, že PVDF přispívá k potlačení schopnosti lipoperoxidace. Stejně jako u práškových nanoplniv (kapitola 2.2.8) je zde patrný mírný nárůst lipotoxické aktivity s rostoucím množstvím nanočástic ZnO ve vzorku. Přítomnost vermikulitu (V) lipotoxicitu snižuje, přestože na základě absorpčních hodnot z Obr. 46 je nejvyšší hodnota absorbance právě u vzorku PVDF/CuO/4%-ZnO/V. I zde je patrné, že CuO není zodpovědný za lipoperoxidaci kys. linolové.



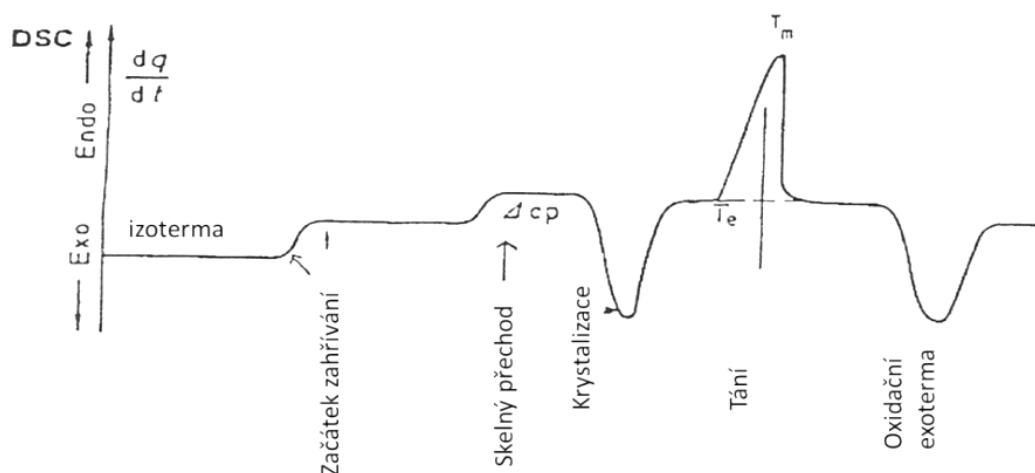
Obr. 46: Absorbance roztoků při použití jednotlivých PVDF nanokompozitů.

2.3.9 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je metoda termické analýzy založená na sledování změn chemických a fyzikálních vlastností zkoumaných látek v závislosti na teplotě. DSC aparatura se skládá ze dvou souběžně zahříváných termostátů, přičemž jeden z nich obsahuje analyzovaný vzorek a druhý je prázdný (slouží jako reference). Pokud se při zahřívání ve vzorku nedějí žádné změny, mají oba termostaty stejnou teplotu. V opačném případě, kdy ke změnám dochází ať už důsledkem tání, tuhnutí, skelného přechodu aj., je narušena energetická rovnováha mezi vzorkem a referencí. Důvodem jsou endotermické a exotermické reakce [59].

DSC existuje ve dvou provedeních: a) DSC s tepelným tokem (měří se teplotní rozdíl mezi zkoumaným vzorkem a referencí) a b) DSC s výkonovou kompenzací (měří se elektrický příkon nutný k udržení izotermních podmínek) [59].

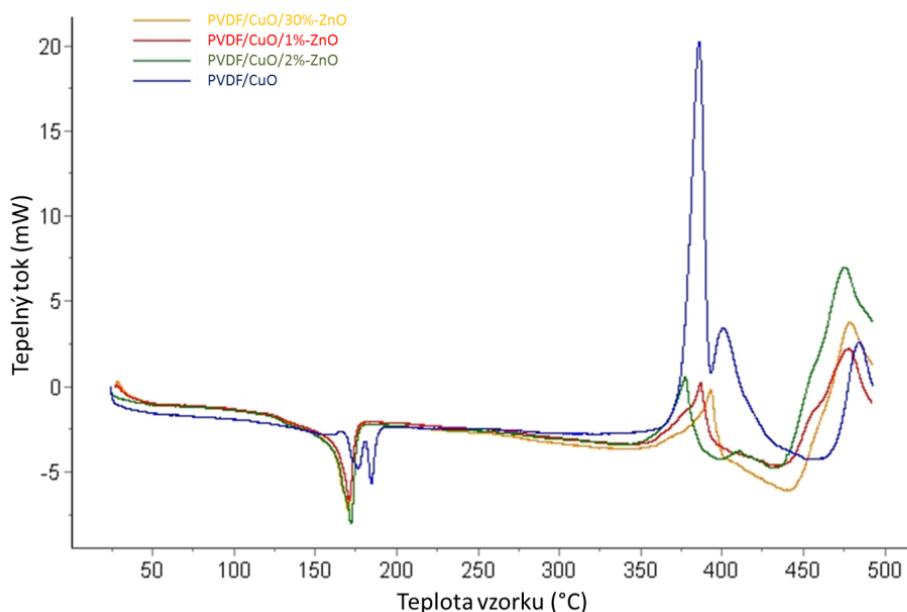
Výstupem DSC měření je termogram, který udává závislost tepelného toku jako funkci teploty. Z něj je možné vyčíst informaci o chování daného vzorku při zvoleném teplotním programu [59].



Obr. 47: Vzorový DSC záznam [59].

Na Obr. 47 se nachází příklad DSC křivky. U termofyzikálních měření jsou popisovány přechody prvního a druhého druhu, u nichž dochází k pohlcení nebo uvolnění určitého množství tepla. Tání (endotermická reakce) a krystalizace (exotermická reakce) patří k přechodům prvního řádu. Mezi přechody druhého řádu patří např. skelný přechod.

Měření DSC spekter probíhalo na kalorimetru DSC 131 EVO s pomocí vyhodnocovacího softwaru Calisto Processing. Nejdříve byla stanovena izoterma při 25 °C po dobu 3 minut. Poté následovalo samotné měření v rozsahu 25 – 500 °C při rychlosti 10 °C/min. Při 500 °C byla po dobu 5 minut měřena izoterma a celý systém byl poté ochlazován. Naměřená spektra mají opačnou orientaci (píky endotermických dějů směřují dolů) oproti vzorovému DSC záznamu (Obr. 47).



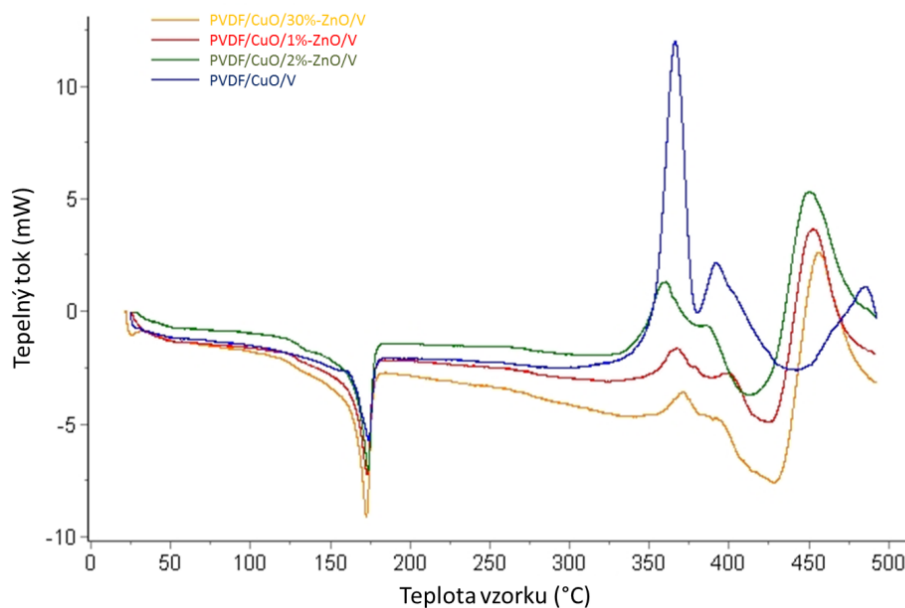
Obr. 48: DSC záznam PVDF polymerních nanokompozitů.

Na Obr. 48 je popsán DSC průběh 4 vzorků PVDF nanokompozitů. První výrazný pík se nachází okolo 175 °C a popisuje tání PVDF [13, 60].

Píky okolo 380 °C popisují exotermní děje spojené s přítomností CuO. Pravděpodobně se tedy jedná o oxidaci a rozklad CuO, což je v souladu s Obr. 19 [33]. Píky okolo 480 °C charakterizují oxidaci ZnO, jak je naznačeno na Obr. 11B [21]. Stejně tak se zde projevuje i tepelný rozklad PVDF matrice, jehož pík je však překryt píkem ZnO. [21]. Veškeré hodnoty popisující Obr. 48 jsou zaznamenány v Tabulce 19.

Tabulka 19: Teplotní děje probíhající v PVDF nanokompozitních vzorcích.

Děj\PVDF film	PVDF/CuO/2%-ZnO	PVDF/CuO/1%-ZnO	PVDF/CuO/30%-ZnO	PVDF/CuO
Tání PVDF	171,89 °C	171,89 °C	171,89 °C	176,31 °C, 184,69 °C
Oxidace CuO	376,42 °C	385,81 °C	393,60 °C	385,17 °C 401,46 °C
Oxidace ZnO	475,08 °C	480,12 °C	481,57 °C	-
Oxidace PVDF	475,08 °C	480,12 °C	481,57 °C	485,93 °C



Obr. 49: DSC záznam PVDF polymerních nanokompozitů s vermikulitem.

Tabulka 20: Teplotní děje v PVDF nanokompozitních vzorcích s vermikulitem.

Děj\PVDF film	PVDF/CuO/3%- ZnO/V	PVDF/CuO/2%- ZnO/V	PVDF/CuO/4%- ZnO/V	PVDF/CuO/V
Tání PVDF	171,85 °C	171,85 °C	171,85 °C	171,85 °C
Oxidace CuO	360,11 °C	366,72 °C	370,09 °C	365,39 °C 390,64 °C
Oxidace ZnO	450,17 °C	453,85 °C	456,17 °C	-
Oxidace PVDF	450,17 °C	453,85 °C	456,17 °C	484,92 °C

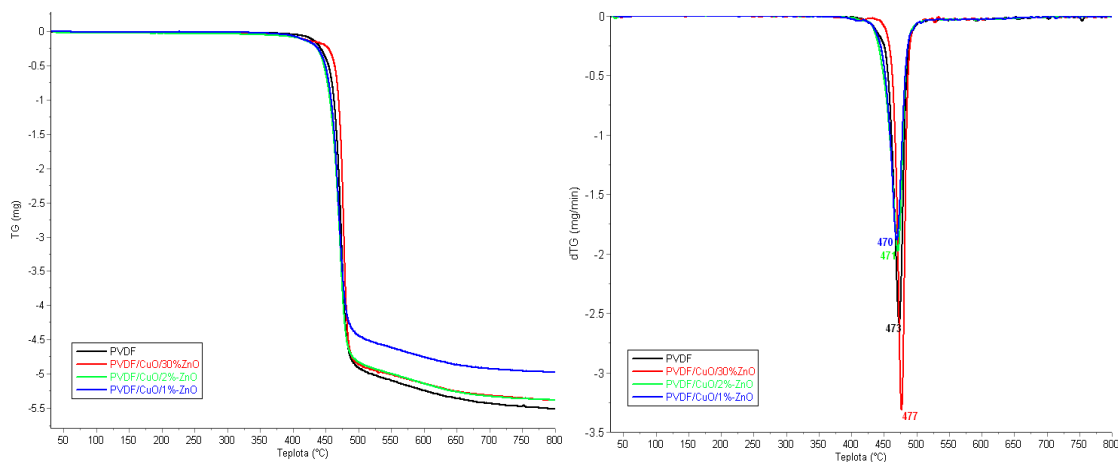
DSC křivky PVDF nanokompozitů s vermikulitem na Obr. 49 se průběhem shodují s termogramy na Obr. 48. Píky okolo 170 °C opět popisují endotermickou reakci tání PVDF. Lze si povšimnout drobného poklesu teplot potřebných pro následující exotermní reakce. Oxidace CuO nastává již při teplotách okolo 365 °C, stejně tak i oxidace ZnO a PVDF nastává již při 450 °C. Na záznamech chybí přítomnost jednoznačného píku charakterizujícího tepelné změny ve vermikulitu. Jednou z dalších příčin je skutečnost, že prášková nanoplniva byla kalcinována při teplotě 350 °C, čímž došlo k odstranění vody z mezivrstev a snížení schopnosti zpětné rehydratace. Při manipulaci se vzorkem pak mohlo dojít v omezené míře k opětovné absorpci vody do mezivrstev, která se v průběhu DSC

analýzy opět uvolnila v teplotním rozsahu 300 – 450 °C [18]. Veškeré hodnoty jsou opět zaznamenány v Tabulce 20.

2.3.10 Termogravimetrická analýza PVDF nanokompozitů

Měření termogravimetrické analýzy probíhalo na přístroji Setarama SetsysEVO v inertní atmosféře argonu ($50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Měření probíhalo v rozsahu 30 – 800 °C rychlostí 10 °C/min. Vzorky byly zahřívány v korundových Al_2O_3 kelímcích.

Z termogravimetrického záznamu na Obr. 50 lze vyčíst, že všechny připravené PVDF filmy jsou teplotně odolné a k jejich degradaci dochází v regionu okolo 475 °C. Tato teplota je ovlivněna jednotlivými podíly nanoplňiv. Zatímco k hmotnostnímu úbytku PVDF bez nanoplňiv dochází při teplotě 473 °C, s přidáním nanočástic CuO/ZnO s 1 hm%, resp. 2 hm% tato teplota klesá k 470 °C. S rostoucím podílem ZnO (PVDF/CuO/30%-ZnO) však tato teplota stoupá k 477 °C. Ve srovnání s literaturou [21, 33, 61] je teplota rozkladu přibližně o 20 °C nižší. To je dáno přítomností DMF, který byl použit při přípravě PVDF polymerních filmů.



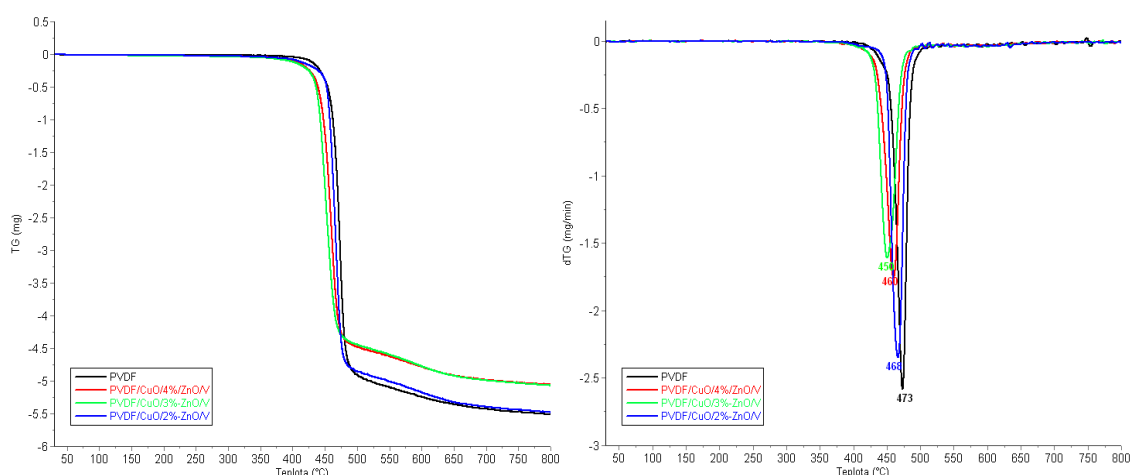
Obr. 50: Termogravimetrický záznam PVDF nanokompozitů s plnivem CuO/ZnO.

Na Obr. 51 se nachází termogravimetrické záznamy PVDF nanokompozitních materiálů s nanoplňivem CuO/ZnO/V. Je patrné, že s přítomností vermikulitu dochází k poklesu degradační teploty. Nejnižší teplota degradace byla změřena u vzorku PVDF/CuO/3%-ZnO/V (450 °C). PVDF/CuO/4%-ZnO/V degradoval při 460 °C a PVDF s 2 hm% ZnO odolával až do teploty 468 °C, čímž se nejvíce přiblížil nedopovanému PVDF. U vzorků s vyšším

podílem ZnO (3, resp. 4 hm%) nedocházelo k tak velkému hmotnostnímu úbytku, jako např. u čistého PVDF. Veškeré hodnoty jsou zpracovány v Tabulce 21.

Tabulka 21: Hodnoty teplot degradace připravených PVDF nanokompozitů.

PVDF nanokompozit	Degradační teplota [°C]
PVDF	473 °C
PVDF/CuO/2%-ZnO	470 °C
PVDF/CuO/1%-ZnO	471 °C
PVDF/CuO/30%-ZnO	477 °C
PVDF/CuO/3%-ZnO/V	450 °C
PVDF/CuO/2%-ZnO/V	468 °C
PVDF/CuO/4%-ZnO/V	460 °C



Obr. 51: Termogravimetrický záznam PVDF nanokompozitů s plnivem CuO/ZnO/V.

2.3.11 Antibakteriální testy PVDF nanokompozitů

Testy antibakteriální aktivity byly prováděny ve Zdravotním ústavu se sídlem v Ostravě. Připravené PVDF nanokompozitní materiály byly testovány proti bakteriálním kmenům *Escherichia coli* (*E. coli*) CCM 4225 a *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) CCM 4516 z České sbírky mikroorganismů podle normy ISO 22196.

Tato metoda je využívána pro posouzení antibakteriální aktivity polymeru, který inhibuje nebo eliminuje testované bakterie. Standardizovaný testovací organismus je nanesen

na povrch zkoušené látky i na referenci. Po 24 hodinách se počítají přeživší mikroorganismy a následně se vyhodnotí antimikrobiální aktivita testované látky. Výhodou této techniky je reprodukovatelnost. Zároveň se jedná o kvantitativní metodu. ISO 22196 zahrnuje testování jak baktericidních, tak i bakteriostatických vlastností. Koncentrace organismů jsou standardizovány a je zajištěn dostatečný příjem živin pro bakterie po celou inkubační dobu, čímž je zajištěna možnost růstu v případě nedostatečnosti antimikrobiální aktivity. Testy zahrnují tzv. trojí experimentování, čímž je dosažena přesnost celého experimentu. Nevýhodou této metody je zkracování doby interakce mezi antibakteriálním povrchem a vodními mikroorganismy, což je dáno vysušením mikrobiálního kontaminantu v důsledku nanesení na příliš velkou plochu [62].

Nosné materiály byly použity o velikosti 400 mm x 400 mm, byly uloženy do sterilních Petriho misek a na jejich plochu bylo naneseno 300 µl testovací suspenze kmene 10^5 CFU/ml. Na vzniklou kapku pak byla dána sterilní folie o velikosti 300 mm x 300 mm. Petriho miska byla uzavřena víčkem a vložena do vaničky s destilovanou vodou a uzavřena (k dosažení 90% vlhkosti prostředí). Materiál ve vaničce se inkuboval v termostatu 24 hodin při $35 \pm 2^\circ\text{C}$. Poté byly vzorky vytřepány v neutralizačním roztoku a dále 5x vždy desetinásobně zředěny; z každé zkumavky bylo odebráno 2x 1ml do Petriho misek, zalito a promícháno s TSA půdou o teplotě $45 \pm 2^\circ\text{C}$. Po zchladnutí byly plotny inkubovány v termostatu při $35 \pm 2^\circ\text{C}$ 18 – 24 hod a pak byly narostlé kolonie spočítány.

Hodnoty antibakteriálních aktivit PVDF nanokompozitních filmů proti *E. coli* a *S. aureus* jsou uvedeny v Tabulkách 22 a 23.

Tabulka 22: Hodnoty počtu bakteriálních kolonií *E. coli* před testem a po 24 h expozice.

PVDF film	Počet kolonií před testem	Počet kolonií po 24 h
PVDF/CuO/2%-ZnO	$1,94 \cdot 10^8$	454
PVDF/CuO/1%-ZnO		600
PVDF/CuO/30%-ZnO		1704
PVDF/CuO/3%-ZnO/V		>33000
PVDF/CuO/2%-ZnO/V		<140
PVDF/CuO/4%-ZnO/V		<140
PVDF		24600

Z Tabulky 22 lze vyčíst, že na všech PVDF filmech dochází k úbytku bakteriálních kolonií. Nejméně účinné jsou vzorky PVDF a PVDF/CuO/3%-ZnO/V, zatímco nejvyšší antibakteriální aktivita byla zjištěna u vzorků PVDF/CuO/2%-ZnO/V a PVDF/CuO/4%-ZnO/V.

Tabulka 23: Hodnoty počtu a úbytku bakteriálních kolonií *S. aureus*.

PVDF film	Počet kolonií před testem	Počet kolonií po 24 h
PVDF/CuO/2%-ZnO	$1,58 \cdot 10^8$	4400
PVDF/CuO/1%-ZnO		2000
PVDF/CuO/30%-ZnO		<140
PVDF/CuO/3%-ZnO/V		<140
PVDF/CuO/2%-ZnO/V		768
PVDF/CuO/4%-ZnO/V		150
PVDF		24600

Nejnižší antibakteriální aktivitu vůči *S. aureus* vykazuje čistý PVDF bez příměsí (Tabulka 23). U všech PVDF nanokompozitních materiálů byla prokázána antibakteriální aktivita v následujícím pořadí účinnosti: PVDF/CuO/30%-ZnO > PVDF/CuO/3%-ZnO/V, > PVDF/CuO/4%-ZnO/V > PVDF/CuO/2%-ZnO/V > PVDF/CuO/1%-ZnO > PVDF/CuO/2%-ZnO.

3 Závěr

Diplomová práce se věnovala přípravě nanokompozitních materiálů/nanoplňiv na bázi oxid měďnatý/oxid zinečnatý a oxid měďnatý/oxid zinečnatý/vermikulit a jejich charakterizaci. Tato nanoplňiva byla využita pro přípravu polyvinyliden fluoridových (PVDF) nanokompozitních filmů. V průběhu práce byly jednotlivé připravené nanokompozitní materiály charakterizovány a výsledky jednotlivých analýz byly komentovány.

Výsledky jednotlivých analýz lze shrnout do následujících bodů:

- Zinečnaté ionty vykazují vyšší rozpustnost než měďnaté, což přispělo k přípravě nanoplňiv s rozdílným koncentračním zastoupením oxidických fází v nanokompozitních materiálech. Přidáním vermikulitu došlo k přípravě koncentračně vyššího množství ZnO, zejména z důvodu parciální interkalace do mezivrstev vermikulitových částic.
- Velikost připravených částic nanoplňiv (resp. jejich aglomerátů) klesá s rostoucím podílem oxidu zinečnatého. Částice CuO/ZnO průměrně dosahovaly 1,8 – 2,3 μm , zatímco nanokompozitní částice CuO/ZnO/V měly průměrnou velikost v rozmezí 10,5 – 12,3 μm . Připravené částice nanoplňiv mají tendenci tvořit aglomeráty.
- UV-VIS absorpční spektra částice nanoplňiv poukazují na přítomnost absorpčního píku na 200 nm, který je dán především přítomností vermikulitové matrice.
- FTIR spektrální analýzou částic nanoplňiv byla ověřena majoritní přítomnost CuO.
- Na vznik fáze PVDF má vliv krystalizační teplota. Metodou použitou v experimentální části byl připraven majoritně α -PVDF a γ -PVDF. Velikost jejich krystalitů je 5 – 25 nm v závislosti na typu fáze. Ultrazvuková sonikace při přípravě PVDF filmů přispívá k jejich deaglomeraci v celém objemu polymerní matrice. Zároveň dochází k nárůstu tloušťky jednotlivých PVDF filmů.
- Zabudováním částic nanoplňiv do PVDF došlo k nárůstu absorpance napříč celým UV-VIS spektrem.
- Na základě FTIR spekter bylo zjištěno, že při přípravě PVDF nanokompozitních filmů nedošlo k úplnému odpaření DMF, který byl použit jako rozpouštědlo.
- CuO a vermikulit v PVDF nanokompozitu snižují jeho teplotu degradace, na druhou stranu ZnO ji mírně zvyšuje.

- Přítomnost vermikulitu zvyšuje magnetizaci připravených vzorků; PVDF ovlivňuje intenzitu při nasycení.
- Nejnižší toxicity a zároveň nejlepších antibakteriálních účinků dosahuje vzorek CuO/4%-ZnO/V. Vermikulit (V) a CuO nanočástice potlačují schopnost lipoperoxidace u ZnO, přičemž ZnO a vermikulit poskytují dostatečný potenciál pro antibakteriální aktivitu.

Z hlediska vlivu ZnO na vlastnosti připravených nanokompozitů lze konstatovat, že bylo dosaženo optimálního poměru nanoplňiva v PVDF nanokompozitním materiálu. S rostoucím množstvím ZnO obecně roste i lipotoxicita připravených materiálů, stejně tak jako antibakteriální účinky.

Do budoucna bude vhodné zaměřit se na povrchovou drsnost připravených materiálů, která může mít výrazný vliv na toxicitu a antibakteriální aktivitu připravených PVDF filmů. Stejně tak bude možné na tuto práci navázat v oblasti studia teplotní odolnosti.

Diplomová práce byla vypracována v rámci řešení projektu SGS 2019/24 „Hybridní a biodegradabilní jílové nanokompozitní materiály“.

Literatura

- [1] MALLAKPOUR, S., VAHABI, M. The surface modification of CuO nanoparticles with a flame retardant coupling agent and their influence on the thermal stability of poly(amide-imide)/CuO nanocomposites. *Journal of Composite Materials*. 2015, **50**(14), 1971-1979.
- [2] AYAZ, S., ISHAQ, M., SAEED, K., AHMED I., KHALIL, N. K. Investigation of thermal, mechanical and electrochemical properties of nanocomposites based on CuO modified poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blend. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2017, **23**(2), 80-85.
- [3] EBNESAJJAD, S. *Introduction to fluoropolymers: materials, technology, and applications*. Vydavatelství: William Andrew, 2013, 344 s. ISBN 978-1-4557-7442-5.
- [4] PATRO, T. U., MHALGI, M. V., KHAKHAR, D.V., MISRA, A. Studies on poly(vinylidene fluoride)–clay nanocomposites: Effect of different clay modifiers. *Polymer*. 2008, **49**(16), 3486-3499.
- [5] MAO, D., GNADE, B. E., QUEVEDO-LOPEZ M. A. Ferroelectric Properties and Polarization Switching Kinetic of Poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer. LALLART, M., ed. *Ferroelectrics - Physical Effects*. InTech, 2011, 77-100.
- [6] KRISHNA BAMA, G., INDRA DEVI, P., RAMACHANDRAN, K. Structural and thermal properties of PVDF/PVA blends. *Journal of Materials Science*. 2009, **44**(5), 1302-1307.
- [7] BISWAS, A., HENKEL, K., SCHMEIBER, D., MANDAL, D. Comparison of the thermal stability of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) based on in situ thermal Fourier transform infrared spectroscopy. *Phase Transitions*. 2017, **90**(12), 1205-1213.
- [8] EL-SAYED, S. Optical properties and dielectric relaxation of polyvinylidene fluoride thin films doped with gadolinium chloride. *Physica B: Condensed Matter*. 2014, **454**, 197-203.
- [9] ELASHMAWI, I.S., HAKEEM, N.A. Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF. *Polymer Engineering & Science*. 2008, **48**(5), 895-901.

- [10] MUÑOZ-BONILLA, A., KUBACKA, A., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., FERRER, M., FERNÁNDEZ-GARCÍA, M., CERRADA, M.L. Visible and ultraviolet antibacterial behavior in PVDF–TiO₂ nanocomposite films. *European Polymer Journal*. 2015, **71**, 412-422.
- [11] HONG, X., ZHOU, Y., YE, Z., ZHUANG, H., LIU, W., HUI, K. S., ZENG, Z., QIU, X. Enhanced hydrophilicity and antibacterial activity of PVDF ultrafiltration membrane using Ag₃PO₄/TiO₂ nanocomposite against E. coli. *Desalination and Water Treatment*. 2017, **75**, 26-33.
- [12] KANG, G., CAO, Y. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – A review. *Journal of Membrane Science*. 2014, **463**, 145-165.
- [13] RUAN, L., YAO, X., CHANG, Y., ZHOU, L., QIN, G., ZHANG, X. Properties and Applications of the β Phase Poly(vinylidene fluoride). *Polymers*. 2018, **10**(3), 27 s.
- [14] LAI, C., GROTH, A., GRAY, S., DUKE, M. Nanocomposites for Improved Physical Durability of Porous PVDF Membranes. *Membranes*. 2014, **4**(1), 55-78.
- [15] BABU VALAPA, R., LOGANATHAN, S., G. PUGAZHENTHI, S. T., VARGHESE, T.O. An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites. *Clay-Polymer Nanocomposites*. Elsevier, 2017, 29-81. ISBN 978-0-323-46153-5.
- [16] PRAMONO, E., AHDIAT, M., SIMAMORA, A., PRATIWI, W., RADIMAN, C. L. WAHYUNINGRUM, D. Surface Properties and Permeability of Poly(Vinylidene Fluoride)-Clays (PVDF/Clays) Composite Membranes. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017, **75**, 8 s.
- [17] VALÁŠKOVÁ, M., SIMHA MARTYNKOVÁ, G. Vermiculite: structural properties and examples of the use. *Clay minerals in nature, their characterization, modification and application*. Vydavatelství: InTech, 2012. 209-238. ISBN 978-953-51-0738-5.
- [18] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. 2. dopl. a opr. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014. 167 s. ISBN 978-80-7204-886-1.

- [19] KRÓL, A., POMASTOWSKI, P., RAFIŃSKA, K., RAILEAN-PLUGARU, V., BUSZEWSKI B. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017, **249**, 37-52.
- [20] MWAIFY, E. A., ABD-ELMGEED, A. A., KANDIL, A. A., ELSABBAGH, I. A., ELFASS, M. M., GAAFAR M. S. High UV-shielding Performance of Zinc Oxide/High-Density Polyethylene Nanocomposites. *Spectroscopy Letters*. 2014, **48**(9), 646-652.
- [21] WENG, L., JU, P., LI, H., YAN, L., LIU, L. Preparation and characterization of multi shape ZnO/PVDF composite materials. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2017, **32**(4), 958-962.
- [22] LIU, Y., HE, L., MUSTAPHA, A., LI, H., HU, Z. Q., LIN, M. Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157: H7. *Journal of Applied Microbiology*. 2009, **107**(4), 1193-1201.
- [23] ALEKISH, M., ISMAIL, Z. B., ALBISS, B., NAWASRAH, S. In vitro antibacterial effects of zinc oxide nanoparticles on multiple drug-resistant strains of Staphylococcus aureus and Escherichia coli: An alternative approach for antibacterial therapy of mastitis in sheep. *Veterinary World*. 2018, **11**(10), 1428-1432.
- [24] BADREDDINE, K., KAZAH, I., REKABY, M., AWAD, R. Structural, Morphological, Optical, and Room Temperature Magnetic Characterization on Pure and Sm-Doped ZnO Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*. 2018, **2018**, 1-11.
- [25] JACKSON, M., SOLHEID, P. On the quantitative analysis and evaluation of magnetic hysteresis data. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2010, **11**(4), 25 s.
- [26] ABOOD, I., GADALLA, A. A., ELOKR, M. M. Structural, Optical and Magnetic properties of Ni-doped ZnO synthesized by Co-precipitation method. *Journal of Nanotechnology and Materials Science*. 2017, **4**(1), 1-8.
- [27] LI, Y., SUN, L., WEBSTER, T. J. The Investigation of ZnO/Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites with Improved Mechanical, Piezoelectric, and Antimicrobial Properties for Orthopedic Applications. *Journal of Biomedical Nanotechnology*. 2018, **14**(3), 536-545.

- [28] CHANG, Y-N., ZHANG, M., XIA, L., ZHANG, J., XING, G. The Toxic Effects and Mechanisms of CuO and ZnO Nanoparticles. *Materials*. 2012, **5**(12), 2850-2871.
- [29] KHASHAN, K. S., SULAIMAN, G. M., ABDULAMEER, F. A. Synthesis and Antibacterial Activity of CuO Nanoparticles Suspension Induced by Laser Ablation in Liquid. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2016, **41**(1), 301-310.
- [30] TARAN, M., RAD, M., ALAVI, M. Antibacterial Activity of Copper Oxide (CuO) Nanoparticles Biosynthesized by *Bacillus* sp. FU4: Optimization of Experiment Design. *Pharmaceutical Sciences*. 2017, **23**(3), 198-206.
- [31] GRIGORE, M., BISCU, E., HOLBAN, A., GESTAL, M., GRUMEZESCU, A. Methods of Synthesis, Properties and Biomedical Applications of CuO Nanoparticles. *Pharmaceuticals*. 2016, **9**(4), 1-14.
- [32] GAO, D., ZHANG, J., ZHU, J., QI, J., ZHANG, Z., SUI, W., SHI, H., XUE, D. Vacancy-Mediated Magnetism in Pure Copper Oxide Nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*. 2010, **5**(4), 769-772.
- [33] DUTTA, B., KAR, E., BOSE, N., MUKHERJEE, S. Significant enhancement of the electroactive β -phase of PVDF by incorporating hydrothermally synthesized copper oxide nanoparticles. *RSC Advances*. 2015, **5**(127), 105422-105434.
- [34] RAMAZANZADEH, B., JAHANBIN, A., YAGHOUBI, M., SHAHTAHMASSBI, N., GHAZVINI, K., SHAKERI, M., SHAFARAEI, H. Comparison of Antibacterial Effects of ZnO and CuO Nanoparticles Coated Brackets against *Streptococcus Mutans*. *Journal of dentistry*, 2015, **16**(3), 200-205.
- [35] SARAVANAKKUMAR, D., SIVARANJANI, S., KAVIYARASU, K., AYESHAMARIAM, A., RAVIKUMAR, B., PANDIARAJAN, S., VEERALAKSHMI, C., JAYACHANDRAN, M., MAAZA, M. Synthesis and characterization of ZnO–CuO nanocomposites powder by modified perfume spray pyrolysis method and its antimicrobial investigation. *Journal of Semiconductors*. 2018, **39**(3), 1-7.

- [36] DAS, S., SRIVASTAVA, V. C. An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and other applications. *Nanotechnology Reviews*. 2018, **7**(3), 267-282.
- [37] HAIDER, M. S. Linear and nonlinear optical properties of polymer-ZnO-CuO nanocomposites. Faculty of science and technology. Universiti Kebangsaan Malaysia Bangi, 2016, 156 s.
- [38] ČECH BARABASZOVÁ, K., VALÁŠKOVÁ, M. Characterization of vermiculite particles after different milling techniques. *Powder Technology*. 2013, **239**, 277-283.
- [39] FERNANDES, D.M., SILVA, R., HECHENLEITNER, A. A. W., RADOVANOVIC, E., CUSTÓDIO MELO, M. A., GÓMEZ PINEDA, E. A. Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. *Materials Chemistry and Physics*. 2009, **115**(1), 110-115.
- [40] ARUN, K. J., BATRA, A. K., KRISHNA, A., BHAT, K., AGGARWAL, M. D., JOSEPH FRANCIS, P. J. Surfactant Free Hydrothermal Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles, *American Journal of Materials Science*. 2015, **5**(3A), 36-38.
- [41] STYLIANOU, M., INGLEZAKIS, V., AGAPIOU, A., ITSKOS, G., JETYBAYEVA, A., LOIZIDOU, M. A comparative study on phyllosilicate and tectosilicate mineral structural properties. *Desalination and Water Treatment*. 2018, **112**, 119-146.
- [42] OTÁHAL, M. *Studium objemových magnetických vlastností austenitických korozivzdorných ocelí po tváření za studena*. Ostrava, 2018. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Katedra fyziky. 72 s.
- [43] JIRÁSKOVÁ, Y., BURSÍK, J., SEIDLEROVÁ, J., MAMULOVÁ KUTLAKOVÁ, K., ŠAFAŘÍK, I., ŠAFAŘÍKOVÁ, M., POSPÍŠKOVÁ, K., ŽIVOTSKÝ, O. Microstructural Analysis and Magnetic Characterization of Native and Magnetically Modified Montmorillonite and Vermiculite. *Journal of Nanomaterials*. 2018, **2018**, 1-14.
- [44] SMIJOVÁ, J. *Toxický účinek nanostrukturovaných materiálů na bázi oxidu zinečnatého*. Ostrava, 2017. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Univerzitní studijní programy. 49 s.

- [45] RAJHELOVÁ, H., PEIKERTOVÁ, P., ČABANOVÁ, K., KUZNÍKOVÁ, L., ČECH BARABASZOVÁ, K., MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., VACULÍK, M., KUKUTSCHOVÁ, J. Determination of oxidative potential caused by brake wear debris in non-cellular systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019, **19**(5), 2869-2875.
- [46] TIWARI, V., SRIVASTAVA, G. Effect of thermal processing conditions on the structure and dielectric properties of PVDF films. *Journal of Polymer Research*. 2014, **21**(11), 8 s.
- [47] GREGORIO, R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, **100**(4), 3272-3279.
- [48] SABAH A. S., FARAH T. M. N., AWS K. M. Preparation and Characterizations of Poly (vinylidene fluoride) (PVDF)/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ (BST) Nanocomposites. *International Journal of Applied Engineering Research*. Research India Publications. 2018, **13**(7), 5008-5013.
- [49] BAJER, J. *Mechanika*. Olomouc: Univerzita Palackého, 2006. 470 s. ISBN 80-244-1293-4.
- [50] HOLUB, J. *Smáčivost povrchů vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin*. Brno, 2010. Bakalářská práce, Masarykova univerzita. Přírodovědecká fakulta. 38 s.
- [51] BILÍK, J. *Měření povrchové energie pevných látek a kapalin*. Brno, 2013. Diplomová práce. Masarykova univerzita. Přírodovědecká fakulta. 88 s.
- [52] CAI, X., LEI, T., SUN, D., LIN, L. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Advances*. 2017, **7**(25), 15382-15389.
- [53] BAI, H., WANG, X., ZHOU, Y., ZHANG, L. Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012, **22**(3), 250-257.
- [54] LANCEROS-MÉNDEZ, S., MANO, J. F., COSTA, A. M., SCHMIDT, V. H. FTIR and DSC studies of mechanically deformed β -PVDF films. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 2007, **40**(3-4), 517-527.

- [55] SHARMA, A., KAUR, S., MAHAJAN, C. G., TRIPATHI, S. K., SAINI, G. S. S. Fourier transform infrared spectral study of N,N'-dimethylformamide-water-rhodamine 6G mixture. *Molecular Physics*. 2007, **105**(1), 117-123.
- [56] NALLASAMY, P., MOHAN, S. Vibrational spectroscopic characterization of form II poly(vinylidene fluoride). *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. 2005, **43**(11), 821-827.
- [57] SHASTRI, A., DAS, A. K., KRISHNAKUMAR, S., SINGH, P. J., RAJA SEKHAR, B. N. Spectroscopy of N , N -dimethylformamide in the VUV and IR regions: Experimental and computational studies. *The Journal of Chemical Physics*. 2017, **147**(22).
- [58] SOCRATES, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*. 3. vyd. University of West London. John Wiley and Sons. 2001, 348 p. ISBN: 0-471-85298-8.
- [59] ZERNEROVÁ, A. DSC analýza léčiv. Hradec Králové, 2006. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze – Farmaceutická fakulta v Hradci Králové. Katedra farmaceutické technologie. 84 s.
- [60] LANG, M. H., ZHANG, J. Morphology and properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF)/ethylene–vinyl acetate copolymer (EVA) blends. *Plastics, Rubber and Composites*. 2013, **43**(1), 8-14.
- [61] THOMAS, E., PARVATHY, C., BALACHANDRAN, N., BHUVANESWARI, S., VIJAYALAKSHMI, K.P., GEORGE, B. K. PVDF-ionic liquid modified clay nanocomposites: Phase changes and shish-kebab structure. *Polymer* . 2017, **115**, 70-76.
- [62] PUCHÁLKOVÁ, M. Antibakteriální aktivita vybraných antibakteriálních polymerních systémů pro medicínské aplikace. Zlín, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně – Fakulta technologická. Ústav inženýrství polymerů. 74 s.